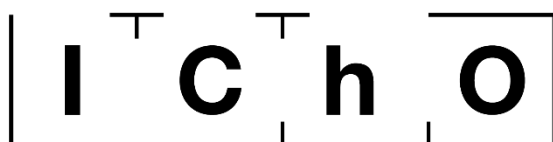


NƏZƏRİ İMTAHAN



**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
---	---	--

Ümumi təlimatlar

- Bu nəzəri imtahan kitabçası 60 səhifədən ibarətdir.
- **Start** əmri verildiyi anda yazmağa başlaya bilərsiniz.
- İmtahanı bitirmək üçün **5 saat** vaxtınız var.
- Bütün nəticələr və cavablar aydın şəkildə **qələmlə imtahan kağızlarında onlar üçün ayrılmış sahədə** yazılmalıdır. Cavab qutularından qıraqda yazılmış cavablar qiymətləndirilməyəcək.
- Qaralamaya ehtiyacınız olarsa, imtahan kağızlarının arxasını istifadə edin. Yadınızda saxlayın, **ayrılmış sahələrdən kənarda yazılan cavablar, həllər qiymətləndirilməyəcək.**
- Ancaq sizə verilmiş qələm və kalkulyatordan istifadə edin.
- **Rəsmi İngilis versiyası** yalnız istənilədikdə və anlaşılmayan hissələri aydınlaşdırmaq üçün verilir.
- İmtahan otağını tərk etmək istəyirsinizsə (tualetə getmək, və ya yemək üçün), uyğun IChO kartınızı qaldırın. İmtahan nəzarətçisi sizi müşayiət edəcək.
- Çox seçimli suallar üçün: cavabınızı dəyişdirmək istəyirsinizsə, cavab qutusuunu tamamilə doldurun və yanında yeni boş bir cavab qutusu düzəldin.
- **Stop** əmrinə 30 dəqiqə qalmış nəzarətçi bu haqqda xəbər edəcək.
- **Stop** əmri elan edilən kimi işinizi dərhal dayandırmağınız. $\frac{1}{2}$ dəqiqə və ya daha uzun müddətə yazıların dayandırılmaması nəzəri imtahanınızın nəticəsinin ləğvinə səbəb olacaq.
- **Stop** əmri verildikdən sonra, imtahan kitabçasını imtahan zərfinin işərisinə yerləşdirin və əyləşdiyiniz yerdə gözləyin. İmtahan nəzarətçisi zərfləri toplamaq üçün yaxınlaşacaq.

UĞURLAR!

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. 19
Problem T4: From black powder to the discovery of iodine	(7%)	p. 24
Problem T5: Complexes for the formation of nanomachines	(8%)	p. 30
Problem T6: Characterization of a block-copolymer	(8%)	p. 39
Problem T7: Ring motion in a [2]catenane	(6%)	p.47
Problem T8: Identification and synthesis of inositols	(6%)	p.52
Problem T9: Synthesis of levobupivacaine	(7%)	p. 57

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:

$$273.15 \text{ K}$$

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:

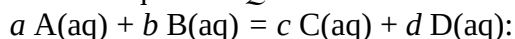
$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Reaction quotient Q for a reaction



$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

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

$$\text{at } T = 298 \text{ K, } \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$$

Beer–Lambert law:

$$A = \epsilon l c$$

Rate laws in integrated form:

- Zero order:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- First order:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

- Second order:

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

Half-life for a first order process:

$$\frac{\ln 2}{k}$$

Number average molar mass M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Mass average molar mass M_w :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

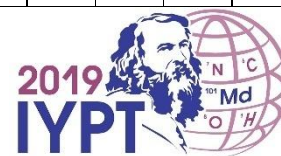
Polydispersity index I_p :

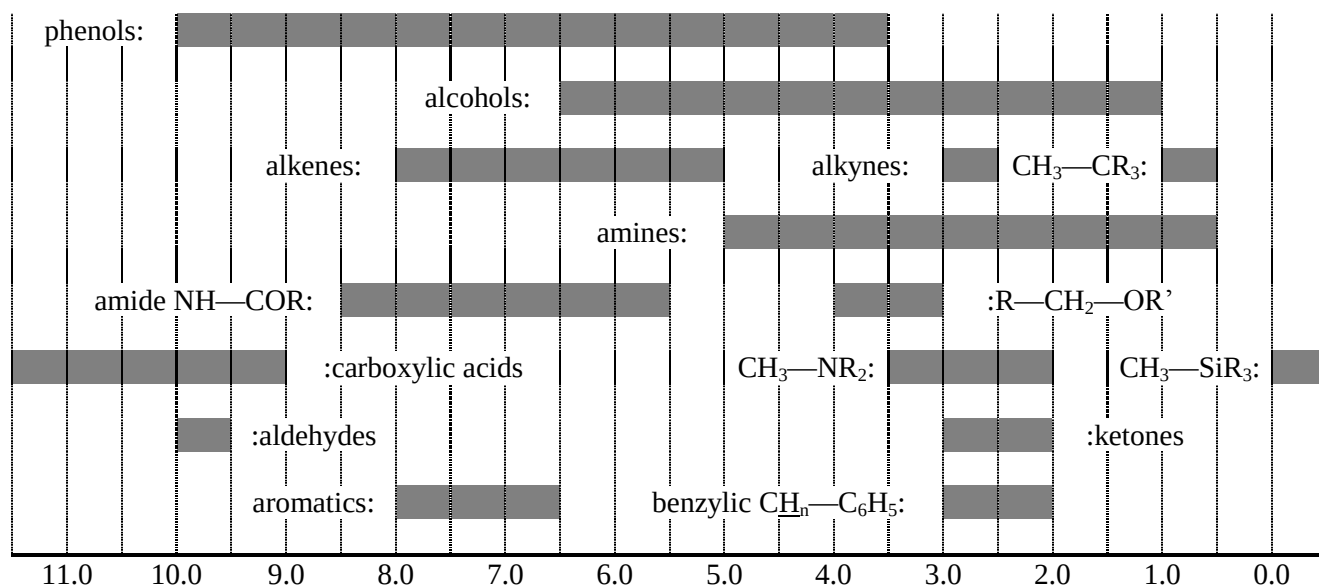
$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

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

eq = equatorial, ax = axial

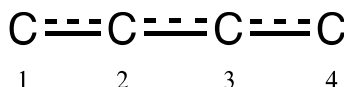
IR spectroscopy table

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

Tapşırıq T1 6%	Sual	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Ümumi
	Point	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Bal												

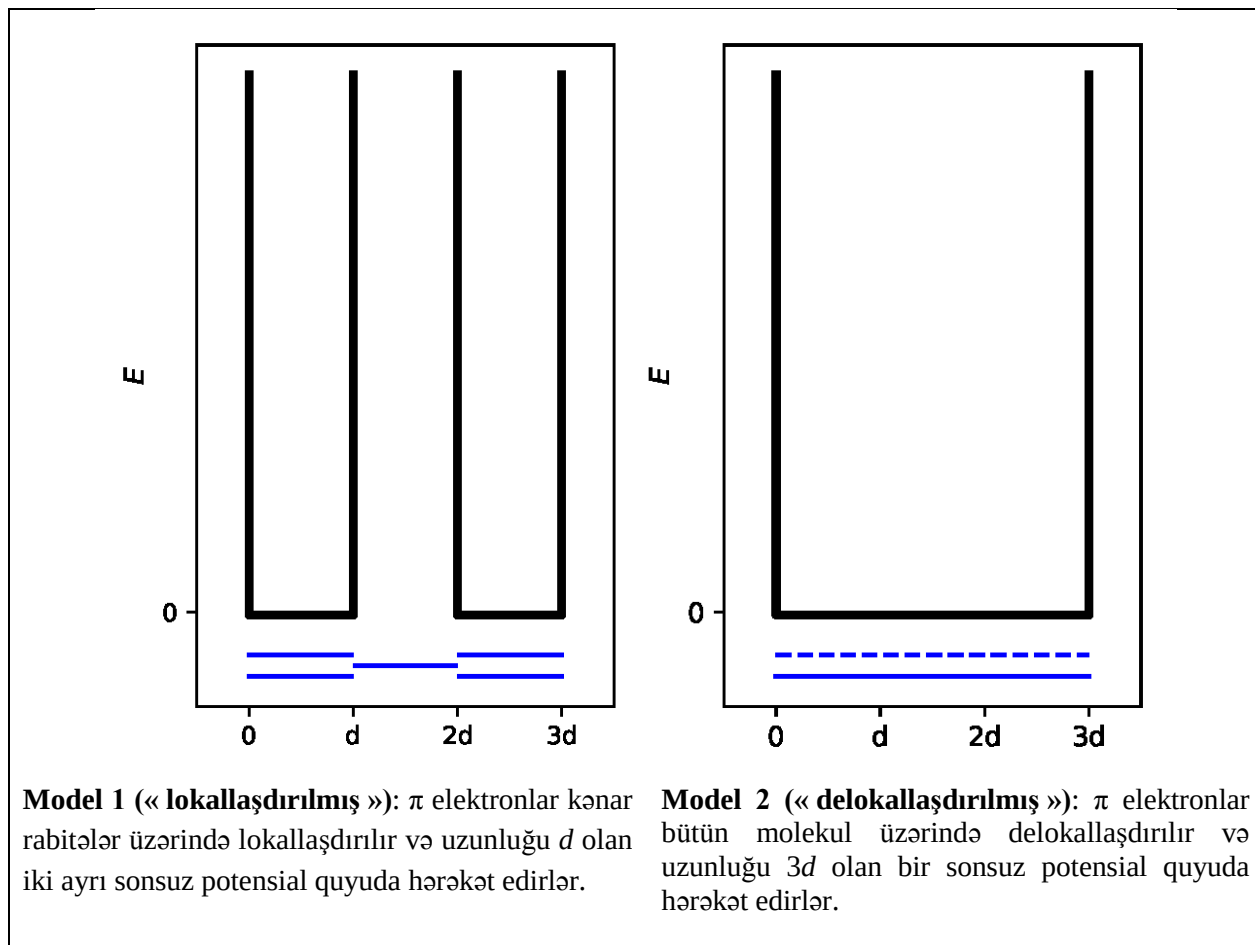
Tapşırıq T1: Sonsuz quyu və butadien

Butadien-1,3 molekulu tez-tez bir-birini əvəz edən birqat və ikiqat rabitəli molekul kimi - $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ yazılır. Buna baxmayaraq, onun kimyəvi aktivliyi (reaksiya qabiliyyəti) bu yazılış ilə uyğun gəlmir və π elektronlar üç rabitə arasında bərabər paylanıq:



Bu sistem 1D qutu (yəni sonsuz quyu) kimi modelləşdirilə bilər, hardakı elektronlar sərbəstdir. L uzunluqlu sonsuz quyudakı elektronun enerjisi: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, n –sıfırdan fərqli müsbət natural ədəddir.

- İki müxtəlif model öyrənilir. Müvafiq diaqramlarda **hər bir model üçün** ən azı üç ən aşağı enerji səviyyələrini E_n **cəkin**. Nisbi enerji səviyyələrinin model daxilində və modellər arasında necə fərqləndiyini göstərin.



- 1-ci model üçün əvvəlki diaqramlarda π elektronları **yerləşdirin**. 1-ci modeldə π sistemin ümumi enerjisini h , m_e və d –dən **ifadə edin**.

$$E(1) =$$

3. 2-ci model üçün əvvəlki diaqramlarda π elektronları **yerləşdirin**. 2-ci modeldə π sistemin ümumi enerjisini h , m_e və d –dən **ifadə edin**.

$$E(2) =$$

Həqiqi π sistemin ümumi enerjisindən eyni sayda elektron saxlayan etilen molekullarının enerjisinin cəmini çıxmaqla **konyuqasiya enerjisini** əldə etmək olar.

4. Butadienin konyuqasiya enerjisini ΔE_c h , m_e və d -dən **ifadə edin**.

$$\Delta E_c =$$

1 və 2 modellər çox sadədir. Yeni bir model barədə ətraflı məlumat aşağıda veriləcəkdir.

5. Lyüis yazılışından (Lewis notation) istifadə edərək butadienin 3 digər rezonans quruluşlarını **çəkin**.

<chem>H2C=CH-CH=CH2</chem>			
----------------------------	--	--	--

Karbon atomlarının ölçüsünü nəzərə almaq üçün, 2-ci model indi 3-cü modelə aşağıdakı kimi dəyişdirilmişdir:

- quyunun yeni uzunluğu L –dir və absis üzərində 0 və L arasında yerləşir;
- karbon atomları absisdə $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ və $7L/8$ -də yerləşir.

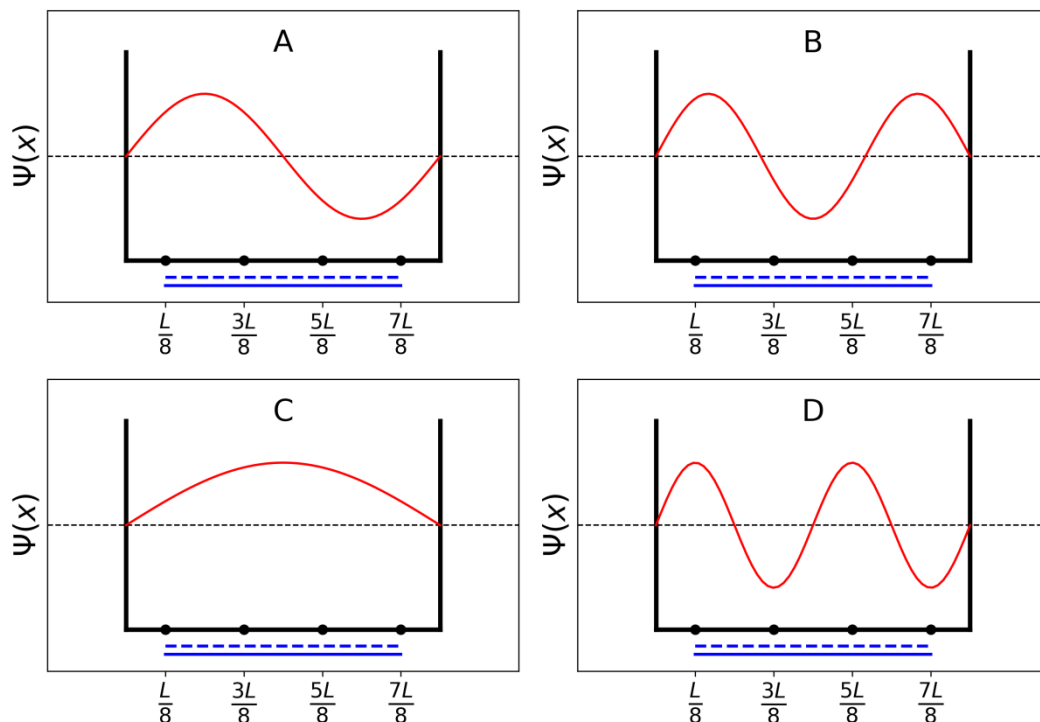
Hər n səviyyə üçün, π dalğa funksiyası aşağıdakı kimidir:

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

N π elektronlu sistem üçün π elektron sıxlığı aşağıdakı kimidir:

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

Aşağıda π sisteminin molekulyar orbitallarına uyğun gələn dörd π dalğa funksiyası təsvir edilmişdir (**nizamsız qaydada**).



6. Dörd π dalğa funksiyasının enerjilərini (E_A , E_B , E_C və E_D) artma sırası ilə düzün.

< < <

7. Butadiendə elektronlarla dolmuş orbitalların işarələrini (A, B, C və ya D) yazın.

8. 3-cü modelə əsasən, $n = 1$ və $n = 2$ üçün 0, $L/4$ və $L/2$ mövqelərdəki dolmuş səviyyələr üçün π dalğa funksiyalarının ψ_n qiymətini L -dən asılı olaraq müəyyən edin.

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

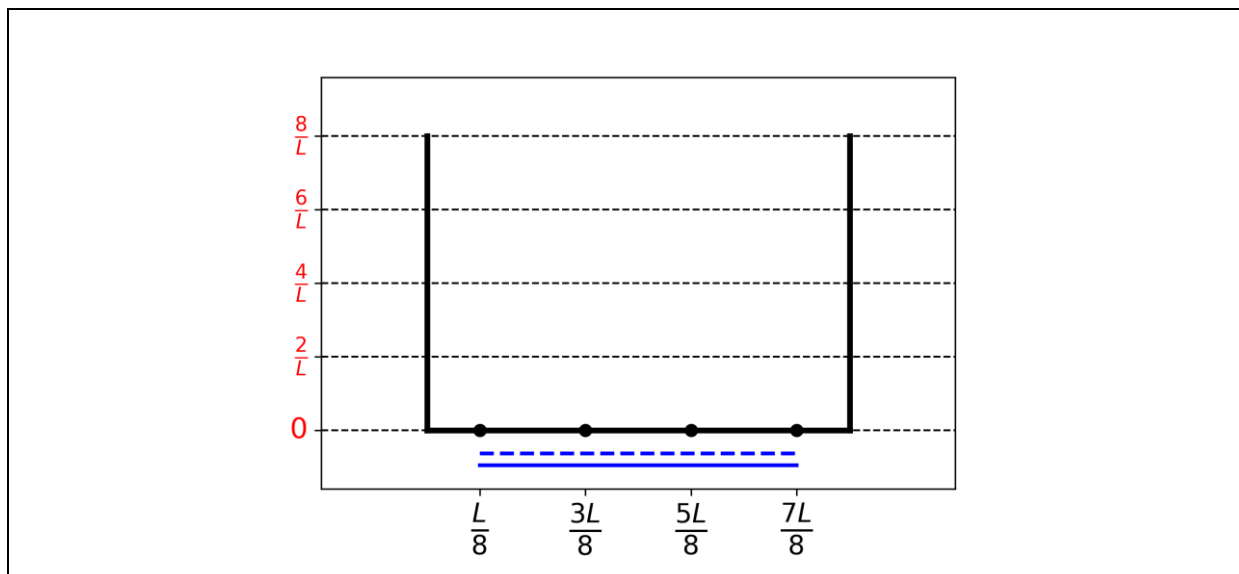
9. 3-cü modelə əsasən, 0, $L/4$ və $L/2$ mövqelərdə π elektron sıxlığını **hesablayın**.

$$\rho(0) =$$

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

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

10. 0 və L arasında π elektron sıxlığını **çəkin**.



11. Aşağıdakı CC rabitələrini (B1, B2, ..., B5) = və ya < simvollarından istifadə etməklə uzunluğun artma sırası ilə **düzün**:

- B1: Butadien molekulunda C1C2
 B2: Butadien molekulunda C2C3
 B3: Butadien molekulunda C3C4
 B4: Etan molekulunda CC
 B5: Eten molekulunda CC

Tapşırıq T2 7%	Sual	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Ümumi
	Point	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	Bal											

Tapşırıq T2: Su parçalanması ilə hidrogen istehsalı

Məlumat:

Birləşmə	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

Molekulyar hidrogen (H₂) karbon dioksid ayıran yanacaqlara alternativ olaraq istifadə edilə bilər. Beləliklə, istehsalın maya dəyərinin və ətraf mühitə təsirinin azaldılması əsas problemdir. Bu sahədə su parçalanması perspektivli bir texnologiyadır.

1. Su üçün stexiometrik əmsalı 1 istifadə edərək, maye suyun parçalanma reaksiyasının əmsallaşdırılmış tənliyini **yazın**.

2. Yalnız verilmiş termodinamik məlumatlardan istifadə edərək, 298 K-də bu reaksiyanın termodinamik baxımdan əlverişli olub-olmadığını **ədədlərlə əsaslandırın (justify numerically)**.

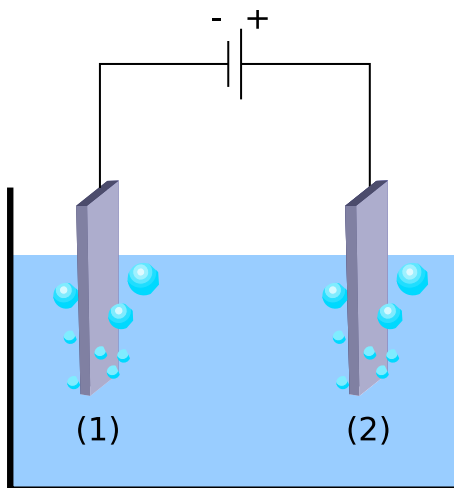
Hesablamalar:

Reaksiya termodinamik baxımdan əlverişlidir?

☐ Bəli

☐ Xeyr

Suyun parçalanması turşulaşdırılmış su vannasında yerləşən generator ilə birləşdirilmiş iki elektrodu istifadə etməklə elektrokimyəvi həyata keçirilə bilər (Şək. 1). Hər iki elektrod qaz qabarcıqları əmələ gəlir.



Şək. 1 – Su parçalayan elektrokimyəvi hücrə.

3. Hər elektrodda baş verən elektrokimyəvi yarımreaksiyaların əmsallaşdırılmış tənliyini yazın.

(1)-ci elektrodda:

(2)-ci elektrodda:

4. Yalnız verilən termodinamik məlumatları istifadə edərək (və ya 2-ci sualın cavabını), elektroliz üçün elektrod arasındakı minimal gərginliyin ΔE_{th} minimal qiymətini **hesablayın**. Vergüldən sonra 3 ədədi **qeyd edin**. Bütün reaktivlər və məhsullar standart vəziyyətdə olduqda, 298 K-də reaksiyanın termodinamik baxımdan əlverişli olması üçün elektrodlar arasındakı tətbiq olunan təcrübi gərginliyin $\Delta E_{applied}$ nəzəri ilə ΔE_{th} müqayisədə hansı şərti ödəməli olduğunu **müəyyən edin**. Düzgün şərti **qeyd edin**

Hesablamalar:

- ☐ $\Delta E_{applied} = \Delta E_{th}$
- ☐ $\Delta E_{applied} > \Delta E_{th}$ $\Delta E_{th} = \dots\dots\dots V$ (nəticəni vergüldən sonra üç rəqənlə yazın)
- ☐ $\Delta E_{applied} < \Delta E_{th}$
 Əgər ΔE_{th} -ni hesablaya bilməmisinizsə, məsələnin qalan hissəsində 1.200 V istifadə edin.

Təcrübi olaraq, suyun parçalanmasını müşahidə etmək üçün daha yüksək gərginlik lazımdır. Verilmiş Pt katodu üçün suyun parçalanmasını müşahidə etmək üçün lazım olan minimum gərginlik ΔE_{min} , aşağıdakı cədvəldə göstərildiyi kimi anodun təbiətindən asılıdır:

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

$\Delta E_{\min}$ və ΔE_{th} arasındakı fərqə cihazdakı itkilər səbəb olur.

5. Cihazın faydalı iş əmsalını (power efficiency) η_{elec} (su parçalanması üçün istifadə olunan güc payı (fraction)) ΔE_{th} və $\Delta E_{\min}$ -dən **ifadə edin**. Cərəyanın qiymətinin I eyni olduğunu hesab edərək, Pt katod və Fe_2O_3 anod istifadə olunduqda, su elektrolizinin faydalı iş əmsalını (power efficiency) **hesablayın**. Cədvəldə verilənlərdən ən səmərəli anodu **qeyd edin**.

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

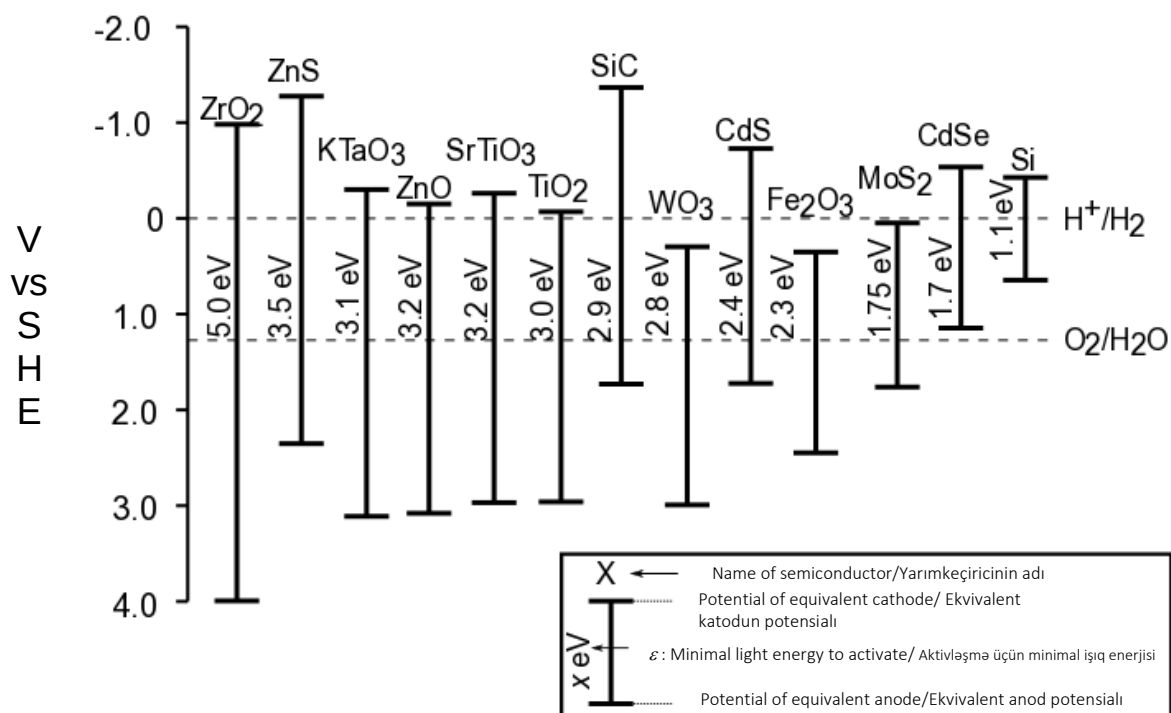
Pt katod və Fe_2O_3 anod istifadə olunduqda, su elektrolizinin faydalı iş əmsalını (power efficiency):

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

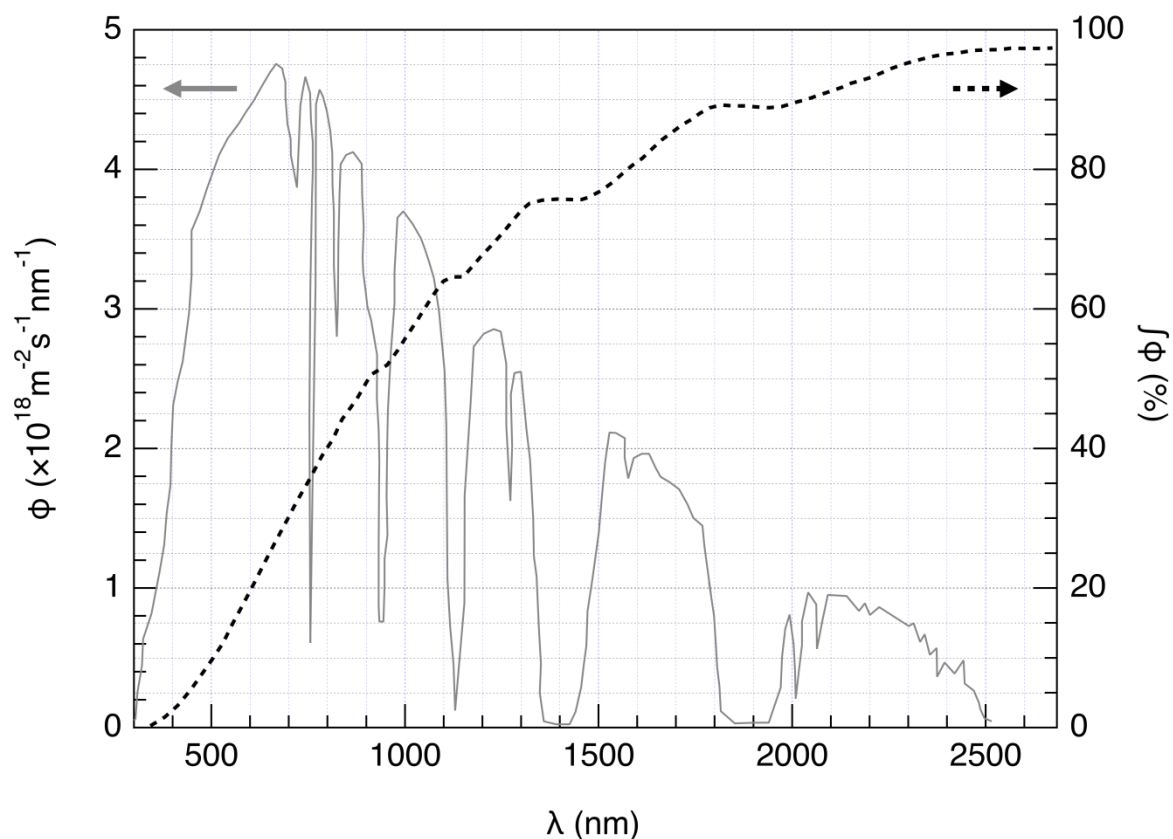
Ən səmərəli anod:

Əgər η_{elec} hesablama bilməmisinizsə, tapşırığın qalan hissəsində $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ istifadə edin.

Su elektrolizinə alternativ isə birbaşa fotokatalitik suyun parçalanmasıdır (photocatalytic water-splitting). Fotokatalizator kimi işığı udaraq aktivləşə bilən yarımqeçiricidən istifadə olunur.



Şək. 2 – Müxtəlif yarımqeçiricilər üçün aktivləşmə şəraiti və ekvivalent elektrod potensialları (Activation condition and equivalent electrode potentials of different semiconductors). Qırıq-qırıq xətlər suyun oksidləşmə və reduksiya potensiallarına uyğun gəlir. SHE = Standard Hidrogen Elektrodu



Şək. 3 – Sol ox: Günəş foton axının (selinin) ϕ spectral paylanması. Foton axını yarımkeçiriciyə çatan vahid vaxtda vahid sahədəki fotonun sayıdır. Sağ ox və qırıq-qırıq xətt: kumulyativ foton axını (yəni daha kiçik dalğa uzunluğundakı foton axınının payı)
 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).

6. Aşağıdakı yarımkeçiriciləri aktivləşdirə bilən günəş foton axınının minimal payını **hesablayın**: TiO₂, CdS, Si. Hesablama üçün istifadə olunan tənliklər və vahidləri **acıq şəkildə göstərin**.

İzah / hesablama:

	Təxmini payı (Approximate fraction)
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

Yarımkeçiricinin aktivləşdirilməsi səth potensialının dəyişməsi ilə nəticələnir. Beləliklə, ona müxtəlif potensiallı iki fərqli elektrod kimi baxıla bilər. 7-ci və 8-ci suallara cavab verərkən, bütün hissəcikləri standart vəziyyətdə olduğunu hesab edin.

7. Şək. 2-dəki məlumatlardan istifadə edərək, bir dəfə aktivləşdirildikdə suyun parçalanma reaksiyası üçün həm anod, həm də katod kimi iştirak edə bilən yarımkeçiricini (ləri) aşağıdakı siyahıdan **seçin**.

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

8. Işıq axınının sabit qiymətində suyun parçalanması üçün həm katod, həm də anod kimi istifadə olunan yarımkeçiricinin hansının daha effektiv olacağını **göstərin**

Bir yarımkeçiricinin $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ -də və p_{atm} -də simulyasiya edilmiş günəş işığı ilə şüalandırılması zamanı H₂ və O₂-nin əmələ gəlməsi öyrənilmişdir. $P = 1.0\text{ kW m}^{-2}$ düşən işıq gücündən və $S = 16\text{ mm}^2$ H₂(g)-nin həcmi $V = 0.37\text{ cm}^3$ olmuşdur.

9. Çevrilmənin (conversion) faydalı iş əmsalını η_{direct} **hesablayın**.

Hesablama:

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

Əgər η_{direct} hesablama bilməmisinizsə, tapşırığın qalan hissəsində $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ istifadə edin.

Günəş enerjisini hidrogenə çevirməyin iki üsulu müqayisə edilə bilər: birbaşa fotokataliz və elektrolizer ilə fotovoltaiq paneli (photovoltaic panel with an electrolyzer) birləşdirən dolayı fotoelektriz. Bazarda fotovoltaiq panellərin səmərəliliyi təxminən $\eta_{\text{panels}} = 20\%$ -dir.

10. Elektroliz üçün Fe_2O_3 və Pt elektrodlarından istifadə edərək, iki üsulun faydalı iş əmsalını η_{direct} və η_{indirect} **müqayisə edin**.

Hesablama:

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

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

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

Tapşırıq T3 5%	Sual	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ümumi
	Point	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	Bal													

Tapşırıq T3: Gümüş xlorid haqqında

298 K-də məlumat:

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

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ kompleksinin əmələgəlmə sabiti: $\beta_n = 10^{7.2}$

Standart hidrogen elektroduna nisbətən (against) potensiallar:

$\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$ standart potensialı: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0.80 \text{ V}$

$\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$ (dəniz suyunda) müşahidə olunan potensialı: $E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$

A hissəsi: Jozef Gey-Lüssakın kimya dərslərindən sitatlar

Lüis Jozef Gey-Lüssakın (Fransız kimyaçısı və fizikçisi, 1778–1850) kimya dərslərindən aşağıdakı sitatlar gümüş xloridin bəzi xassələri ilə bağlıdır.

Sitat A: “İndi süd- ağ rəngli bərk olan gümüş xlorid haqqında danışacağam. Gümüş nitratin sulu məhluluna xlor turşusu əlavə etməklə asanlıqla əldə edilir.”

Sitat B: “Bu duz həll olmadığı üçün heç bir dadı yoxdur.”

Sitat C: “Bu birləşmə onu asanlıqla həll edən qatı xlorid turşusu istisna olmaqla, başqa turşu və spirtlərdə tamamilə həllolmayandır.”

Sitat D: “Digər tərəfdən, gümüş xlorid ammoniakın sulu məhlulunda çox yaxşı həll olur.”

Sitat E: “Sonra ammoniak ilə reaksiyaya girən turşu əlavə etməklə, gümüş xloridi yenidən əmələ gətirə bilərik.”

Sitat F: “Əgər dəniz suyunu buxarlandırmaq üçün gümüşdən hazırlanmış qab götürsəniz, o zaman natrium xlorid ilə süd-ağ rəngli bərk maddənin qarışığını alacaqsınız”

- Sitat A:** AgCl(s) -in sintez reaksiyasının əmsallaşdırılmış tənliyini yazın.

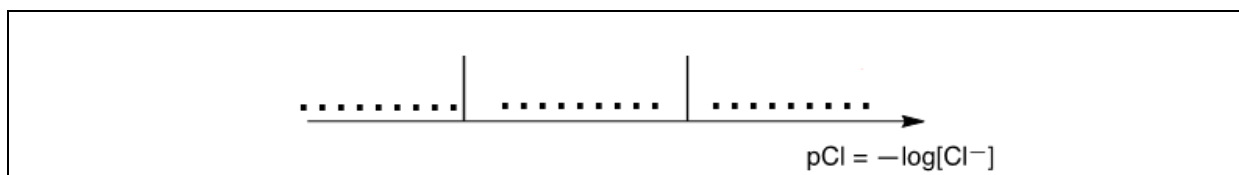
- Sitat B:** 298 K-də mol L^{-1} ilə suda AgCl(s) -in həllolmasını s hesablayın.

Hesablama:

$s =$ mol L^{-1}

- Sitat C:** Xlorid ionlarını yüksək qatılığında stexiometriyası 1:2 olan yaxşı təyin olunmuş kompleks əmələ gəlir. Aşağıdakı keyfiyyət oxunda ($p\text{Cl}$ soldan sağa artır) hər sahəyə

həmin sahədə üstünlük təşkil edən (və ya mövcud olan, bəklər üçün) gümüş saxlayan hissəcikləri **verləşdirin**. Sərhədlərdə pCl qiymətlərinin göstərilməsi tələb olunmur.



Sitat D: Gümüş xloridə ammonyak əlavə etdikdə, n molekul ammonyak olan yaxşı tanınmış kompleks əmələ gəlir

4. Gümüş xloriddən $[Ag(NH_3)_n]^+$ kompleksinin sintezinin əmsallaşdırılmış tənliyini **yazın** və uyğun tarazlıq sabitini **hesablavin**.

Tənlik:

Hesablama:

$$K =$$

Əgər K -nı hesablamağa bilməmisinizsə, tapşırığın qalan hissəsində $K = 10^{-3}$ istifadə edin.

5. 1 L sudakı 0.1 mol gümüş xloridin üzərinə çöküntü tamamilə yox olana qədər ammonyak əlavə edirlər. Bu zaman $[NH_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$ olur. Durulaşdırma effektlərini nəzərə almayaraq, kompleksin stexiometrik tərkibini **müəyyən edin**.

Hesablama:

$$n =$$

6. **Sitat E**-ə uyğun gələn əmsallaşdırılmış kimyəvi tənliyi **yazın**.

7. Dəniz suyunun bir az əsasi olduğunu və oksigen ilə zəngin olduğunu, bu şəraitlərdə gümüş metalının oksigeni reduksiya edə biləcəyini hesab edərək, **sitat F** –də qeyd olunan bərk maddənin əmələ gəlməsinə uyğun olan əmsallaşdırılmış reaksiya tənliyini yazın. Oksigen üçün stexiomerik əmsalı 1 seçin. 298 K-də tarazlıq sabitini **hesablayın**.

Tənlik:

Hesablama:

$K =$

B hissəsi: Mor metodu

Mor metodu kalium xromat ($2K^+$, CrO_4^{2-}) iştirakında Cl^- ionlarının Ag^+ tərəfindən kolorimetrik titrləməsinə əsaslanır. Həcmi $V_0 = 20.00$ mL olan naməlum qatılıqlı C_{Cl} natrium xloridin üzərinə təxmini $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ qatılıqlı üç damcı (~ 0.5 mL) K_2CrO_4 məhlulu əlavə edirlər. Bu məhlul sonra $C_{Ag} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$ qatılıqlı gümüş nitrat (Ag^+ , NO_3^-) ilə titrlənir və dərhal **A** çöküntüsünün əmələ gəlməsinə səbəb olur. $V_{Ag} = 4.30$ mL olduqda qırmızı çöküntü (**B** bərk maddəsi) əmələ gəlir.

8. Təcrübə zamanı baş verən iki reaksiyanın əmsallaşdırılmış tənliklərini **yazın**. Müvafiq tarazlıq sabitlərini **hesablayın**.

$K_1^\circ =$

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

9. Bərk maddələri **müəyyən edin**.

A bərk maddəsi:

B bərk maddəsi:

10. Natrium xlorid məhlulunda xlorid ionlarının naməlum qatılığını C_{Cl} **hesablayın**.

Hesablama:

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

Əgər C_{Cl} hesablama bilməmisinizsə, tapşırığın qalan hissəsində $C_{\text{Cl}} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$ istifadə edin.

11. AgCl(s) -un çökməsi üçün lazım olan minimum $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ həcmi hesablayın.

Hesablama:

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

12. Gümüş xromat çökməyə başlayanda xlorid ionlarının qalıq qatılığını $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ **hesablayın**. İki qiyməti müqayisə edərək, CrO_4^{2-} -ün titrləmənin son nöqtəsinin niyə yaxşı indikatoru olduğunu **əsaslandırın**.

Hesablama:

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

CrO_4^{2-} titrləmənin son nöqtəsinin yaxşı indikatorudur, çünki:

Tapşırıq T4 7%	Sual	1	2	3	4	5	6	7	8	Ümumi
	Point	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Bal									

Tapşırıq T4: Barıtdan yodun kəşfinə

19-cu əsrdə fransız təşəbbüskarı B. Courtois, barıt üçün istifadə olunan nitrat **A** ($M_A(NO_3)_m$)-nin istehsalında ixtisaslaşmışdır. Əvvəlcə Asiyadan gətirilən **A** daha sonra yosunlardan alınan **C** maddəsi ilə nitrat **B** ($M_B(NO_3)_n$) –nin mübadilə reaksiyasından istehsal olundu.

- Onların qələvi və ya qələvi-torpaq metallarının (M_A və M_B) susuz duzları olduğunu bilərək, **A** və **B** nitratlarının formullarını **müəyyən edin**. Nitratların birinin tərkibində kütləcə 1 %-dən çox olmayan metal olmayan qarışıqlar (non-metallic impurities), digərində isə kütləcə 9 ± 3 % qarışıq vardır. Nümunələrdə M_A və M_B metallarının, müvafiq olaraq, kütlə payı 38.4% və 22.4%-dir. Cavabınızı hesablamalarla **təsdiq edin**.

A:

və **B:**

A-nı əldə etmək üçün tərkibində 442.8 g **B** saxlayan məhlulunu üzərinə 262.2 g bərk **C** maddəsi əlavə olunmuşdur. **B**-nin artıq götürüldüyü (in excess) bilinir. Nəticədə 190.0 g ağ **D** çöküntüsü əmələ gəlir ki, o da filtrasiya ilə ayrılır. Filtrat buxarlandırılır və alınan bərk **E** qarışığı nümunənin kütləsi sabit qalana qədər (kütləsi sabit olduqda tərkibində ancaq nitritlər, NO_2^- olur) qızdırılır. Yeganə qaz məhsul oksigenidir: 0 °C-də və 1 atm-də 60.48 L (oksigen ideal qaz kimi hesab edilə bilər).

2. **E** qarışığının tərkibini (kütləcə %) hesablayın. Nəzərə alın ki, **E** qarışığının tərkibində yalnız **A** və **B** birləşmələri var və başqa çirklər (impurities) yoxdur və **C** maddəsi saf susuz halda götürülmüşdür.

A-nın kütlə payı, %: və **B**-nin kütlə payı, %:

3. **C** və **D** birləşmələrinin formullarını müəyyən edin və **B** və **C** arasında baş verən reaksiyanın əmsallaşdırılmış tənliyini yazın.

C:	və D:
B və C arasında reaksiya:	

1811-ci ildə Courtois yosun külləri ilə işləyərkən müşahidə edir ki, mis qablar həmişəkindən daha tez yeyilir. Bu fenomeni araşdırarkən pişik laboratoriyaya girib, qatı sulfat turşusu məhlulunu quru yosunların külünə tökür: qabdan o dəqiqə bənövşəyi buxarlar çıxır (**1**, sulfat turşusu oksidləşdiricidir): beləliklə yod (I_2) kəşf edilir! Yod misin korroziyasının səbəbi imiş (**2**). Yodun tibbi tətbiqlərinə görə Courtois yodun yeni istehsalatını açır, yosunlar xlorla reaksiya girərək yod əmələ gətirir. (**3**). Bugünlərdə yod bir sıra reagentlərdən (NO_3^- , I^- , H^+) (**4**) və ya (IO_3^- , I^- , H^+) (**5**) hazırlanır.

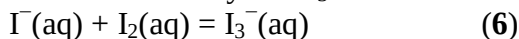
4. **1–5 reaksiyaları üçün əmsallaşdırılmış tənliyini yazın.**

1	
2	
3	

4

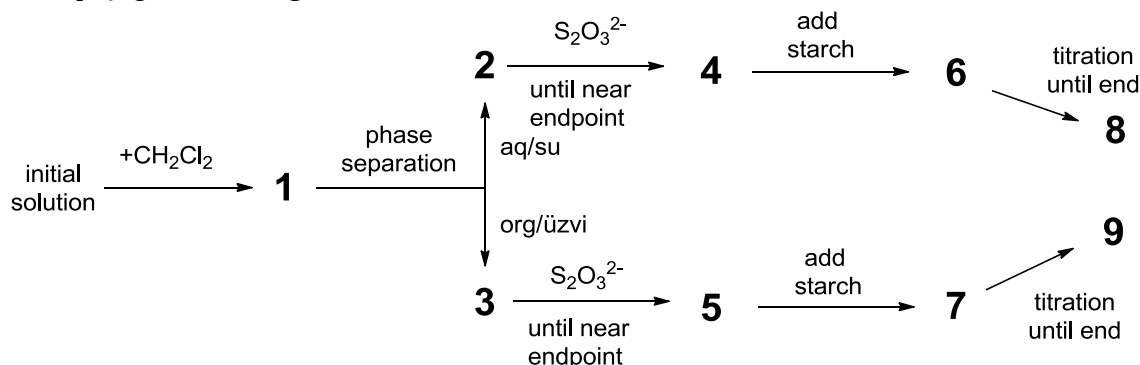
5

Yodun suda həllolma qabiliyyəti suda çox azdır, lakin yodid ionları əlavə edildikdə əhəmiyyətli dərəcədə artır. Onlar birlikdə triyodid I_3^- ionları əmələ gətirirlər:

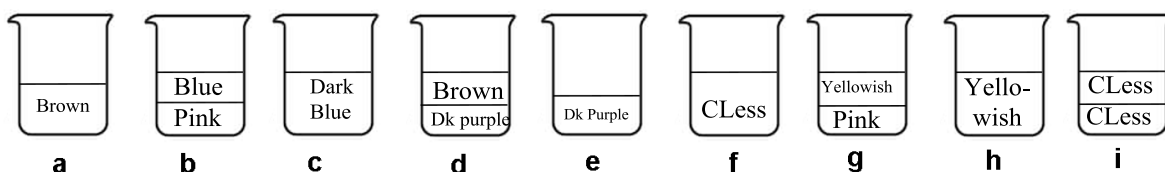


(6)-cı tarazlıq I_2 -nin dioxlorometan ilə ekstraksiyası yolu ilə öyənə bilər. Həqiqətən, I^- və I_3^- üzvi həlledicilərdə həll olmur, ancaq I_2 həll olur. Ekstraksiya etdikdə isə o dioxlorometanda suya nisbətən 15 qat daha çox cəmlənir.

Aşağıdakı təcrübələr aparılmışdır: İlkin məhlulu hazırlamaq üçün 0.1112 g kalium yodid olan sulu məhlulunun 50.0 ml-də bir neçə bərk yod kristalları həll edildi. Sonra 50.0 ml dioxlorometan əlavə edildi və qarışıq tarazlıq əmələ gələnə qədər yaxşıca qarışdırıldı. Fazalar ayrıldıqdan sonra, hər bir faza nişasta iştirakında standart natrium tiosulfat pentahidratının sulu məhlulu (1.000 L məhlulda 14.9080 g) ilə titrləndi. Üzvi fazaya 16.20 mL, su fazasına 8.00 mL standart natrium tiosulfat pentahidratının sulu məhlulu sərf olundu. Proses sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərilə bilər:



initial solution = ilkin məhlul, phase separation = faza ayrılması, until near endpoint = demək olar ki, ekvivalent nöqtəyə qədər, add starch = nişasta əlavə olunur, titration until end = sona qədər titrləmə.



CLess = colourless = rəngsiz Dk = dark = tünd

Brown = qəhvəyi, blue = mavi, pink = çəhrayı, dark Blue = tünd göy, purple = bənövseyi, yellowish = sarımtıl

5. Sxemdəki mərhələlər (1–9) və onları göstərən sxematik şəkillər (a–i) arasında uyğunluğu tapın.

Mərhələlər	Şəkil
1	
2	
3	
4	
5	

6	
7	
8	
9	

6. Suda yod hissəciklərinin və natrium tiosulfatın iştirak etdiyi titrləmədə mümkün iki kimyəvi reaksiyanın əmsallaşdırılmış tənliklərini **yazın**.

7. İlkin məhlulu hazırlamaq üçün istifadə olunan yodun kütləsini **hesablayın**.

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

8. (6)-cı reaksiyanın tarazlıq sabitini K° **hesablayın**.

$$K^{\circ} =$$

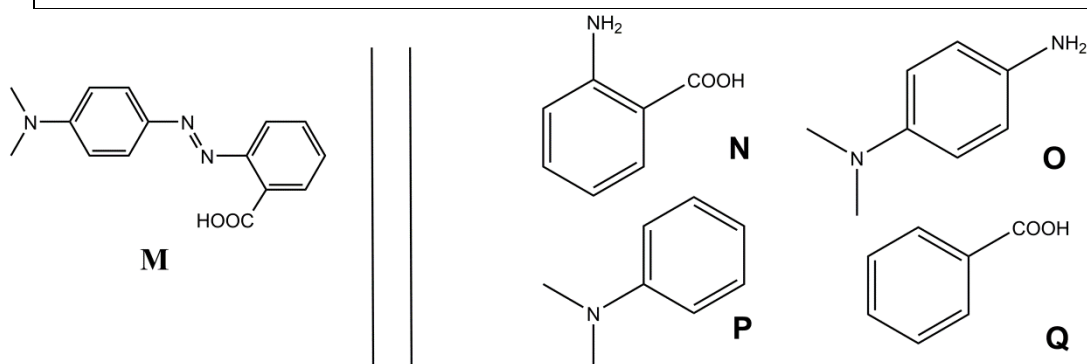
[illegible]

Tapşırıq T5: Nanomaşınların əmələ gəlməsi üçün azobenzol- β -tsiklodekstrin (Azobenzene – β -cyclodextrin) kompleksləri

Nanomaşınlar – məsələn, dərman çatdırılması kimi tətbiqləri olan, enerji mənbəyini nano-hərəkətə çevirə bilən molekulyar yığınaqlardır (assemblies). Bir çox nanomaşınlar şüalanma nəticəsində azo birləşmələrin ($R-N=N-R'$) izomerləşməsindən istifadə edirlər.

1. Azobenzolun ($\text{H}_5\text{C}_6\text{--N=N--C}_6\text{H}_5$) stereoizomerlərini **cəkin** və bir-birindən ən uzaq olan iki karbon atomu arasında bir xətt **cəkin**. Bu iki məsafəni **müqavisə edin** (d_{trans} və d_{cis}).

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



Şək. 1 –**M**-in sintezi üçün mümkün reagentlər.

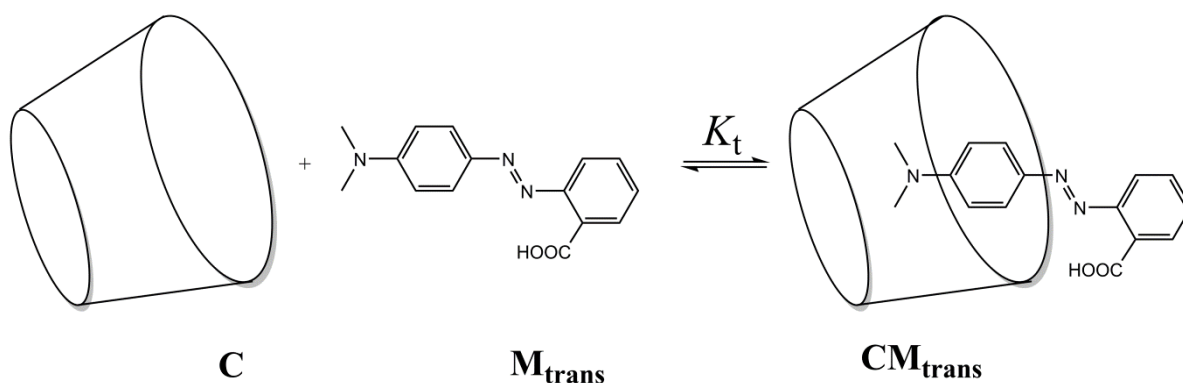
2. **M** sadə reagentlərdən iki mərhələdə sintez etmək olar (Şək. 1). Təklif olunan reagentlər (**N** dən **Q** ya qədər) arasından, **M**-i çox yüksək regioselektivlik ilə sintez etməyə imkan verənləri **seçin**. Sintezin ilk mərhələsi üçün reagent olaraq soyuq xlorid turşusunun sulu məhlulundakı natrium nitrit (NaNO_2) istifadə edilir.

Reagentlər:

və

Davamlılıq sabitinin (association constant) K_t -nin müəyyən olunması

β -tsiklodekstrin (**C**, Şək. 2) qlükozanın tsiklik heptameri olub, azo birləşmələrlə daxiletmə kompleksi əmələ gətirə bilər. 3-6-cı bəndlərdə Siz Şək.2-də göstəridiyi kimi CM_{trans} daxiletmə kompleksinin əmələ gəlməsinə uyğun davamlılıq sabitini K_t –ni spektroskopiyanın köməyi ilə müəyyən edəcəksiniz.



Şək. 2 – CM_{trans} daxiletmə kompleksinin əmələ gəlməsi.

C və **M_{trans}** –ni müxtəlif miqdarlarda qarışdırmaqla bir neçə məhlul hazırlanmışdır. Alınan məhlullarda ilkin qatılıqlar $[C]_0$ və $[M_{trans}]_0$ olmuşdur. Alınmış məhlullarda $[M_{trans}]_0$ bütün məhlullarda eynidir, $[C]_0$ isə dəyişir. Sabit dalğa uzunluğunda hər bir məhlulun absorbsiyası ilə saf **M_{trans}** məhlulunun absorbsiyası arasındakı fərqin, yəni ΔA -nın dəyişməsinə ölçürlər. **CM_{trans}** və **M_{trans}** üçün molyar absorbsiya əmsalları, müvafiq olaraq, $\epsilon_{CMtrans}$ və ϵ_{Mtrans} -dir. L isə nümunədən keçən işığın yol uzunluğudur. **C**-nin absorbsiyasını (ϵ_C) nəzərə almayın.

3. **Göstərin ki**, $\Delta A = \alpha \cdot [CM_{trans}]$ və α -nı məlum sabit (sabitlərdən) ifadə edin.

İsbatı:

$$\alpha =$$

4. M_{trans} -a nisbətən C çox artıq götürüldüyündə (yəni $[C]_0 \gg [M_{\text{trans}}]_0$) **göstərin ki**, C -nin qatılığını sabit hesab etmək olar, $[C] \approx [C]_0$.

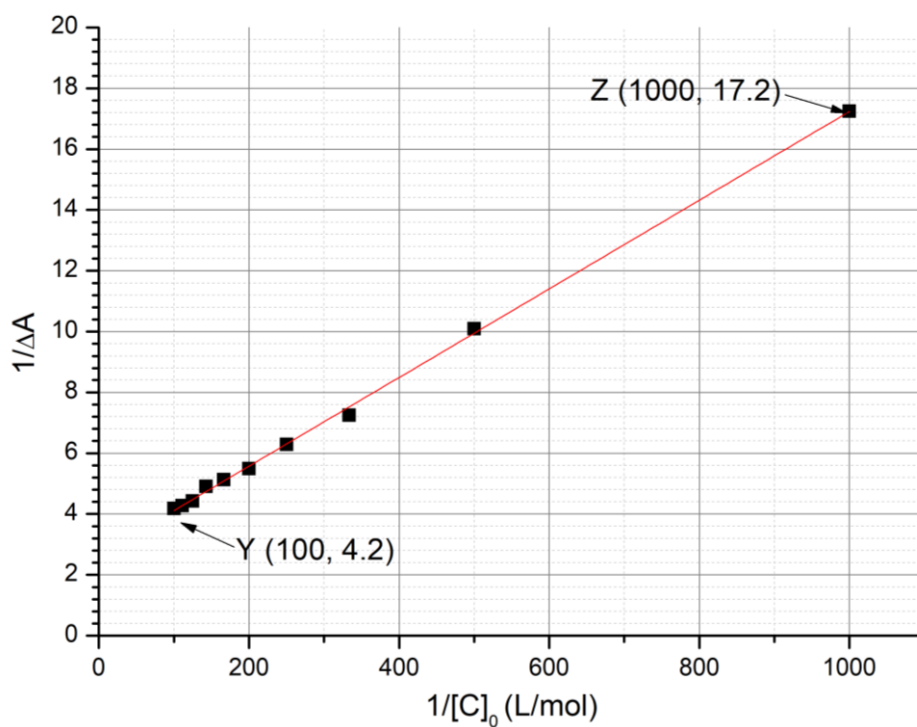
İsbatı:

5. M_{trans} -a nisbətən C çox artıq götürüldüyündə (yəni $[C]_0 \gg [M_{\text{trans}}]_0$) **göstərin ki**, ,
 $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ və sabitdən (sabitlərdən) və ilkin qatılıqdan (qatılıqlardan) β –ni **ifadə edin**.

İsbatı:

$$\beta =$$

6. Aşağıdakı eksperimental kalibrasiya düz xəttindən istifadə edərək K_t -ni **müəyyən edin**.



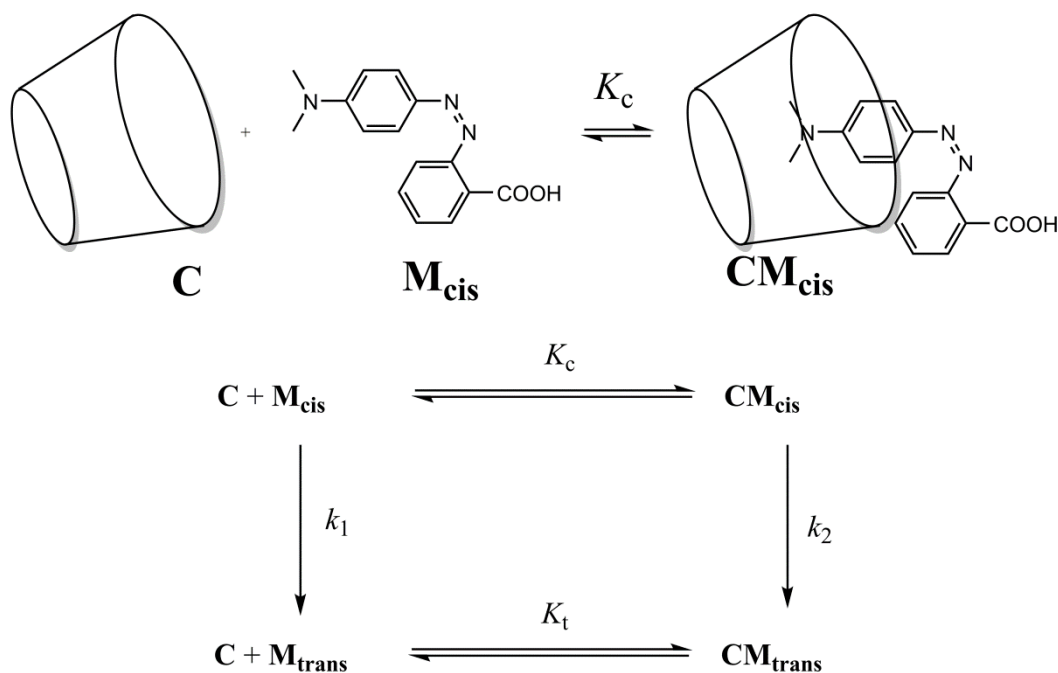
Şək. 3 $1/\Delta A$ -in $1/[C]_0$ -dən asılılığı

Hesablamalar:

$$K_t =$$

Davamlılıq sabitinin (association constant) K_c -nin müəyyən olunması

7 -9-cu bəndlərdə, Siz M_{cis} –dən əmələ gələn daxiletmə kompleksinə CM_{cis} -ə uyğun davamlılıq sabitini (association constant) K_c -ni kinetik tədqiqatlarla müəyyən edəcəksiniz. Yalnız M_{trans} saxlayan nümunə şüalandırılır və məlum miqdarda M_{cis} alınır ($[M_{cis}]_0$ -şüalanmadan dərhal sonrakı qatılıq). Daha sonra M_{cis} (sərbəst və ya daxiletmə kompleksinin tərkibində) termiki M_{trans} -a izomerləşir. C-nin iştirakında izomerləşmə reaksiyası k_1 sürət sabitli birinci tərtib reaksiyasıdır. Bütün kompleksəmələgəlmə tarazlıqları izomerləşmə proseslərindən daha sürətlidirlər. Bu təcrübəyə uyğun kinetik sxem Şək. 4-də verilmişdir.



Şək. 4 –C-nin iştirakında M_{cis} -in kinetic izomerləşmə sxemi

M_{cis} –in (sərbəst və kompleksdə) ümumi miqdarının xərclənmə sürəti r aşağıdakı kimi müəyyən olunur:

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

Təcrübi olaraq r müşahidə olunan sürət sabiti k_{obs} olan birinci tərtib kinetik ifadə ilə tapılır.

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

7. **Göstərin ki,** $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[C]}{1 + K_c[C]}$ və γ və δ -ni məlum sabitdən (sabitlərdən) ifadə edin.

İsbatı:

$$\gamma =$$

və

$$\delta =$$

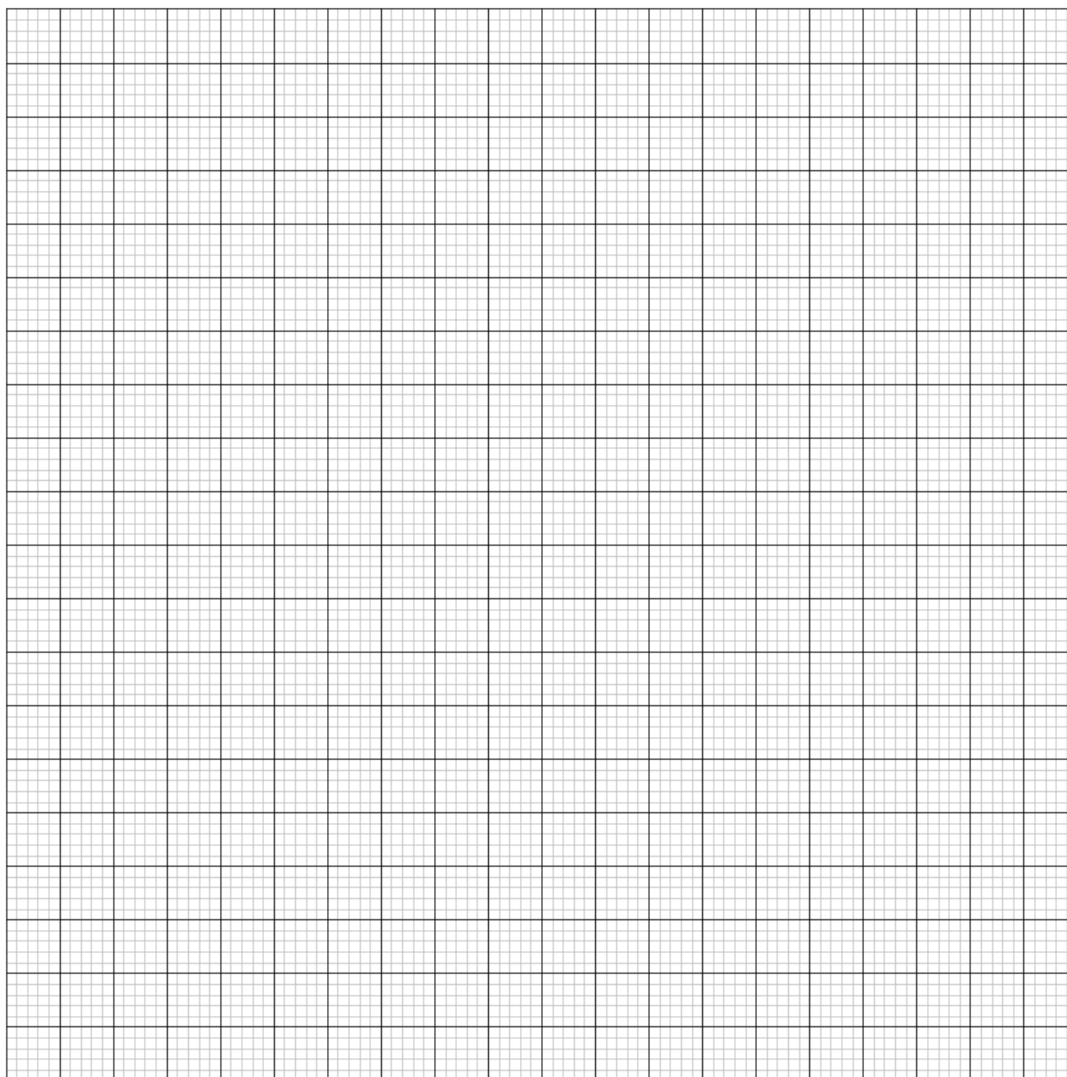
8. Hesab etsək ki, $[C]_0 \gg [M_{cis}]_0$ –dir, k_{obs} -ə uyğun yarımparçalanma dövrünün $t_{1/2}$ –in **hansı şərtə (şərtlərdə)** $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[C]_0)$ kimi ifadə etmək olduğunu **müəyyən edin**. Cavabınızı riyazi olaraq **əsaslandırın**.

- ☐ Tsiklodekstrində M_{cis} –in izomerləşməsi çox yavaşdır
☐ Sərbəst M_{cis} -in izomerləşməsi çox yavaşdır
☐ CM_{cis} çox stabildir
☐ CM_{trans} çox stabildir

Əsaslandırma:

9. 8-ci bənddəki şərtin (şərtlərin) ödənildiyini hesab edərək, aşağıdakı məlumatdan istifadə edərək xətti reqrasiyanın (linear regression) köməyi ilə K_c -ni **müəyyən edin**. Kalkulyatordan istifadə edə və ya qrafik çəkə bilərsiniz.

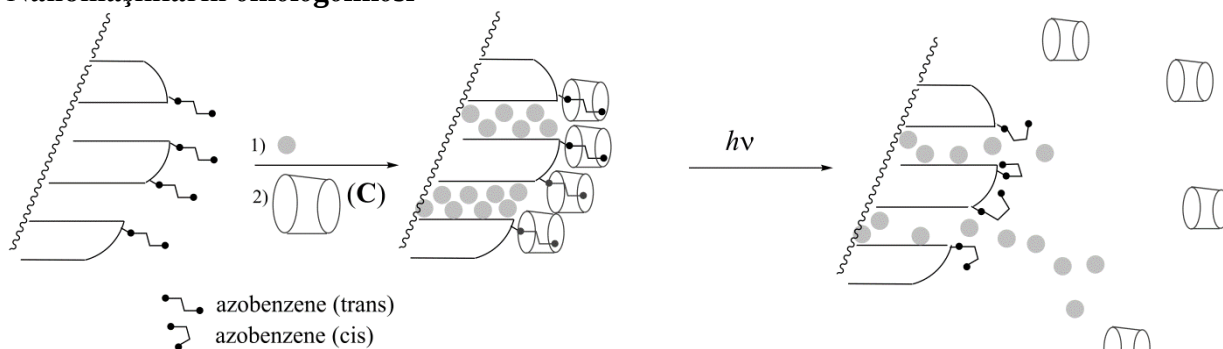
$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$	5.9
$1.0 \cdot 10^{-4}$	3.2	$5.0 \cdot 10^{-3}$	7.7
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.6	$7.5 \cdot 10^{-3}$	9.9
$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	12.6



Xətti reqressiya tənliyi (Equation of the linear regression):

$$K_c =$$

Nanomaşınların əmələgəlməsi



Şək. 5 – Dərman (boz dairlərlə göstərilmiş) çatdırılmasına imkan verən, işıq tərəfindən çağırılmış izomerləşmə ilə gedən azobenzol-tsiklodekstrin daxiletmə kompleksinin parçalanması

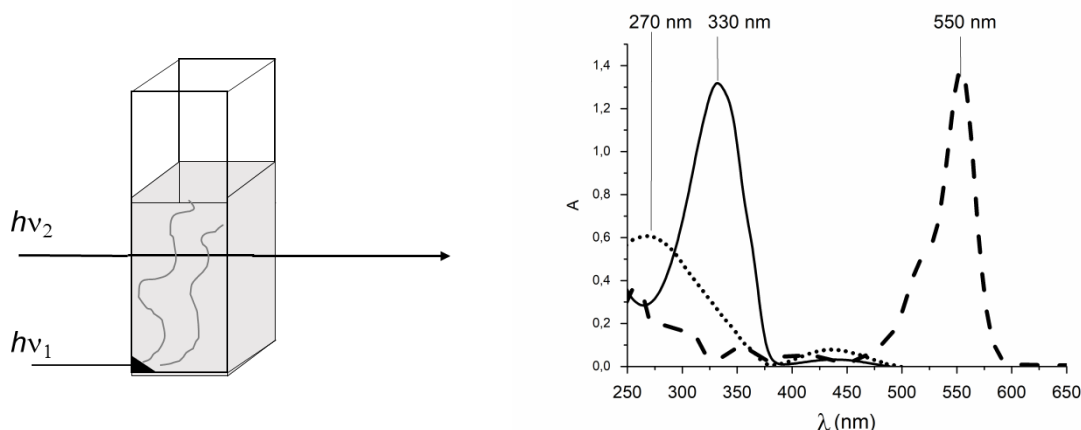
(Cleavage of an azobenzene–cyclodextrin inclusion complex induced by a light-triggered isomerization, which allows delivery of a drug (grey sphere)).

Azobenzolun digər birləşməsi (hansı üçün ki, $K_c \ll K_t$) ilkin halda *trans* formada olub, silisium dioksidə kovalent bağlanmışdır (Şək. 5). Silisium dioksidin məsamələri boya ilə doldurulmuşdur (rodamin B, Şək. 5-də boz dairlələr). C əlavə etdikdə daxiletmə kompleksi əmələ gəlir ki, o məsamələri bağlayır və boyanın ayrılmasının qarşısını alır.

10. Ən uyğun bir şərti **seçin** (yalnız bir seçim) ki, məsamələr əvvəlcə C-nin iştirakında bağlansın və boya şüalanma zamanı ayrılı bilsin.

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

Azobenzol-silisium dioksid (azobenzene-silica) tozu boya ilə birlikdə küvetin küncünə (Şək. 6) yerləşdirilir ki, toz məhlulda hərəkət edə bilməsin. Boyanın məsamələrdən ayrılması üçün tozu λ_1 dalğa uzunluğunda şüalandırırlar (Şək. 5). Absorbsiya spektroskopiyası ilə boyanın ayrılmasına nəzarət etmək üçün λ_2 dalğa uzunluğunda absorbsiyanı ölçürlər.



Şək. 6 – Sol: boyanın ayrılmasına nəzarət etmək üçün istifadə edilən təcrübi quraşdırma; Sağ: *trans*-azobenzol (bütöv xətt), *cis*-azobenzol (nöqtəli xətt) və rodamin B-nin (qırıq-qırıq xətt) absorbsiya spektri.

11. λ_1 -ni **müəyyən edin**.

$\lambda_1 =$ nm

12. λ_2 -ni **müəyyən edin.**

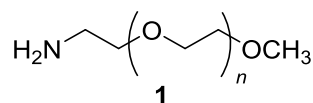
$\lambda_2 =$ nm

Tapşırıq T6 8%	Sual	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Ümumi
	Points	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Bal										

Tapşırıq T6: Block-copolymerlərin xassələri

Fərqli polimerlər (bloklar) birləşdikdə əmələ gələn blok-copolimerlər, öz-özünü yığma qabiliyyəti kimi unikal xüsusiyyətlərə malikdir. Bu tapşırıqda belə bir makromolekülün sintezi və xarakteristikası öyrənilir.

İlk blokun öyrənilməsi



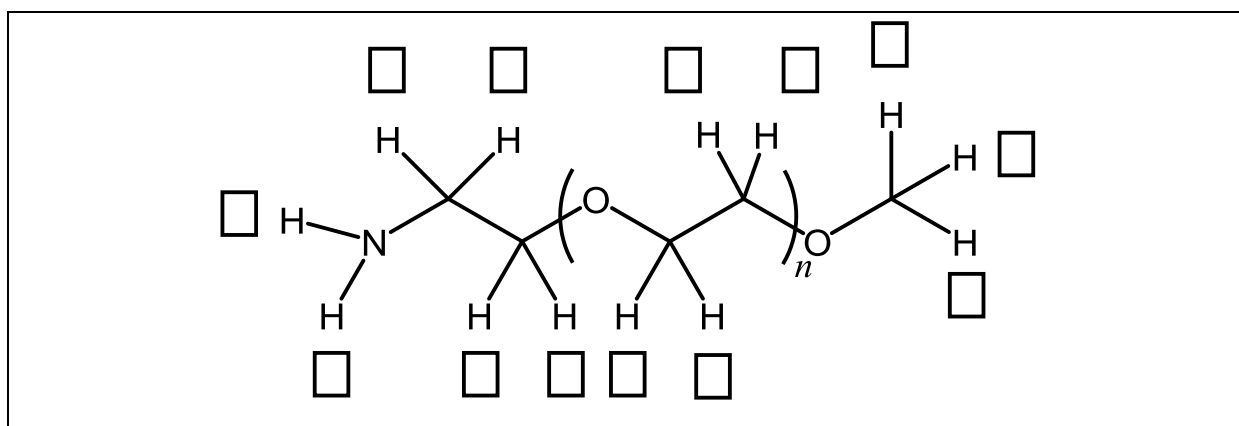
Birinci hissədə biz suda həll olan **1** (α -methoxy- ω -aminopolyethyleneglycol) comopolimerini öyrənəcəyik.

1 maddəsinin ^1H NMR spektrində (DMSO- d_6 , 60 °C, 500 MHz) aşağıdakı siqnallar vardır:

İndeks	δ (ppm)	Pikin sahəsi
A	2.7*	0.6
B	3.3	0.9
C	3.4	0.6
D	~ 3.5	133.7

Cədvəl 1, * D_2O iştirakı ilə 2.7 ppm-də siqnal yox olur.

1. Cədvəl 1-də göstərilən ^1H NMR siqnallarını (a, b, c, d) uyğun protonlar üçün **geyd edin**.



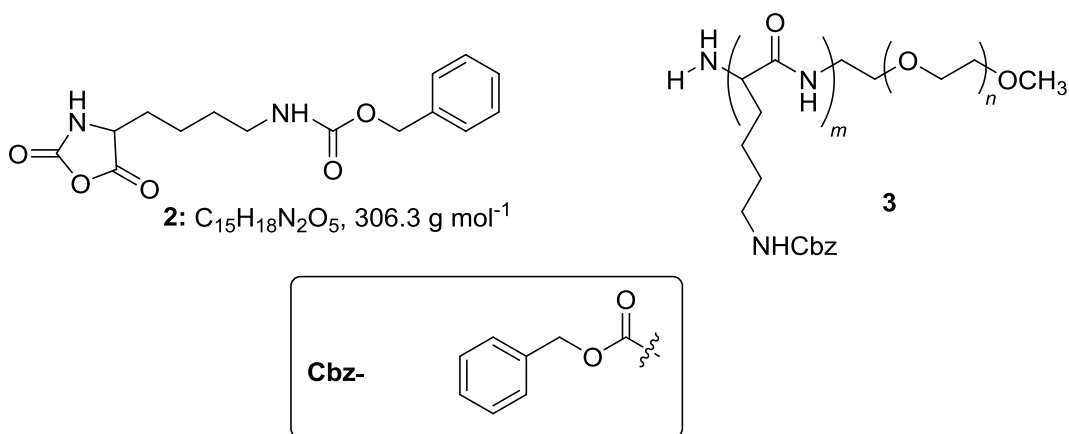
2. Orta polimerləşmə dərəcəsini n -ni təkrarlanan OC_2H_4 inteqral intensivliyindən ($A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$) və son metil qrupunun OCH_3 inteqral intensivliyindən (A_{OCH_3}) **ifadə edin**. n -i **hesablayın**.

$$n =$$

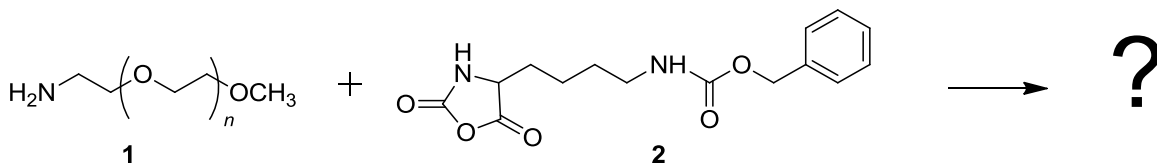
Əgər n -ni hesablaya bilməsəniz, tapşırığın qalan hissəsində $n = 100$ istifadə edilə bilərsiniz.

İki blokdan qurulmuş copolymerlərin öyrənilməsi

Copolimerin ikinci blokunun sintezi **1** ilə **2** (ϵ -((benziloksikarbonil)-lizin N-karboksianhidridi) arasında baş verən reaksiya yolu ilə həyata keçirilir və bu zaman **3** blok-copolimer alınır.

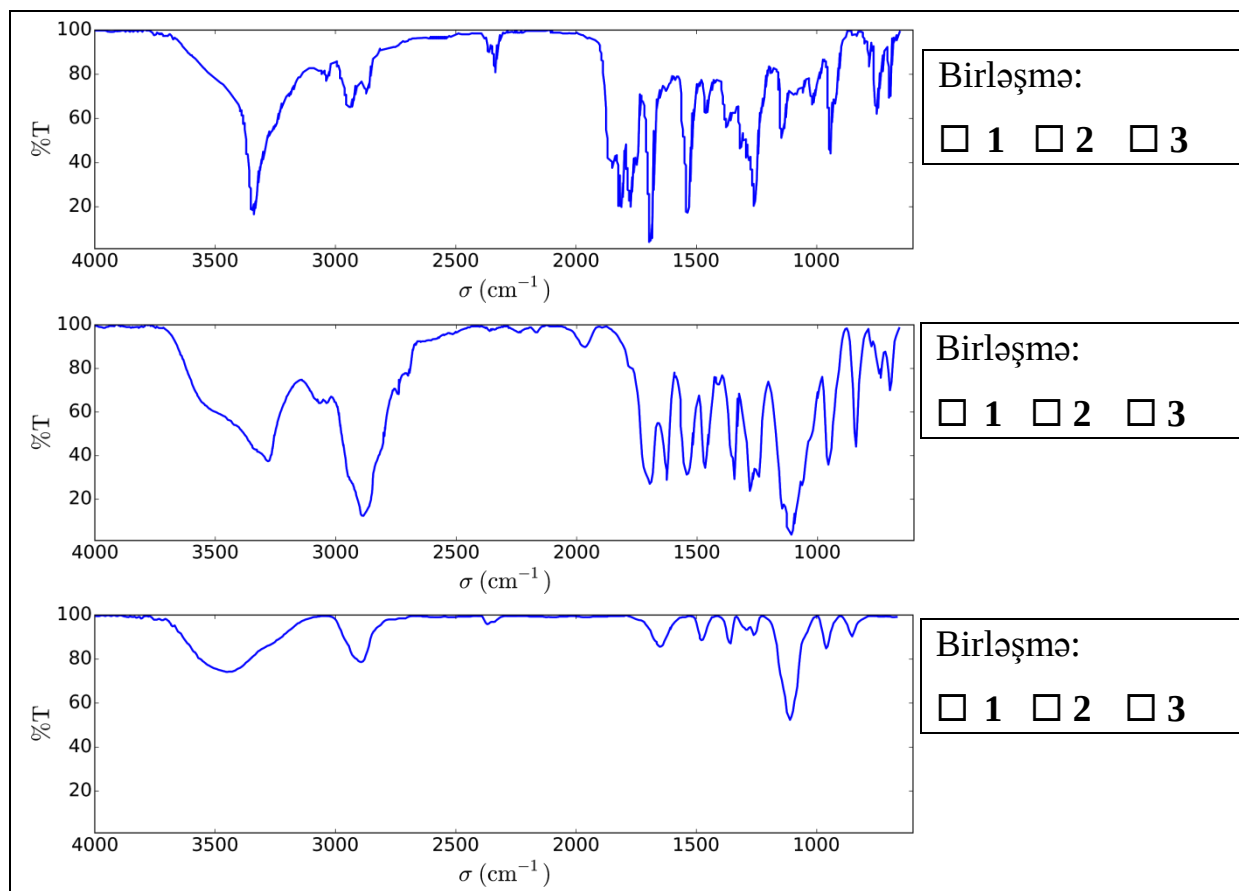


3. **1**-i **2**-nin üzərinə əlavə etdikdə ilk mərhələdə əmələ gələn aralıq reaksiya məhsulunun quruluş formulunu **cəkin**. Nəzərə alın ki, ikinci mərhələdə **G** qazı ayrılır. Onun quruluşunu **cəkin**.

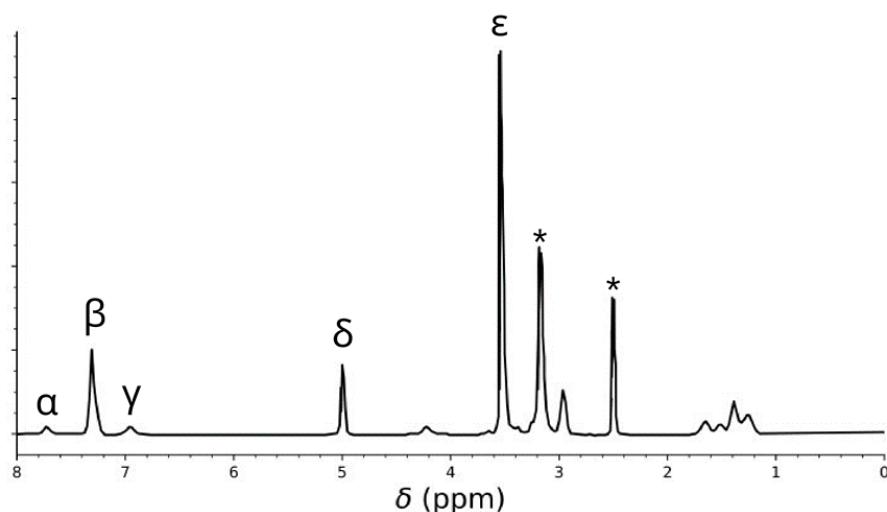


G:

4. Birləşmələri xarakterizə etmək üçün infraqırmızı (IR) ölçmələr aparılır. Üç IR spektrini **1, 2 və 3** birləşmələri ilə **uyğunlaşdırın**.



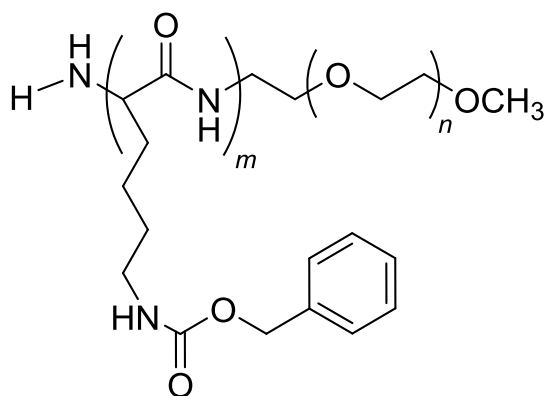
5. **3-cü** copolymer üçün ^1H NMR spektri (in $\text{DMSO-}d_6$, at 60°C , 500 MHz) Şəkil 1-də verilmişdir. Sahələri Cədvəl 2-də göstərilən NMR siqnallarından bəzilərini və ya hamısını istifadə edərək number average molyar kütləsi M_n , 2-ci sualdan n nəzərə alaraq **hesablayın**. Hesablamalarınız üçün istifadə etdiyiniz atomların qrupu (ları) ətrafında bir dairə **çəkin** və müvafiq simvollarını (işarələrini) (α , β ...) **verin**.



Cədvəl 2

Pik	Sahə
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622

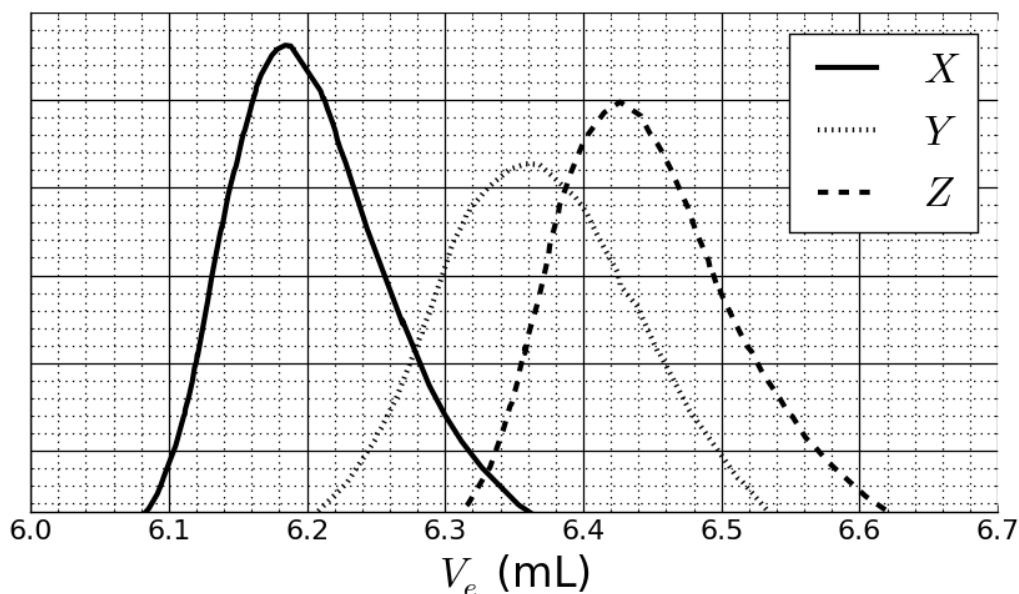
Şək. 1 – * ilə işarələnmiş siqnallar həlledici və suya uyğundur.



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

Öz cavabınızı vergüldən sonra iki rəqəm göstərməklə qeyd edin

40°C temperaturda aparılan 1 ilə 2 -nin reaksiyasından 20 saat sonra **3a**, 25 saat sonra **3b**, 30 saat reaksiya getdikdən sonra **3c** copolimeri əmələ gəlir. Şəkil 2-də (SEC) təcrübələrinin xromatoqrafik nəticələri verilmişdir.



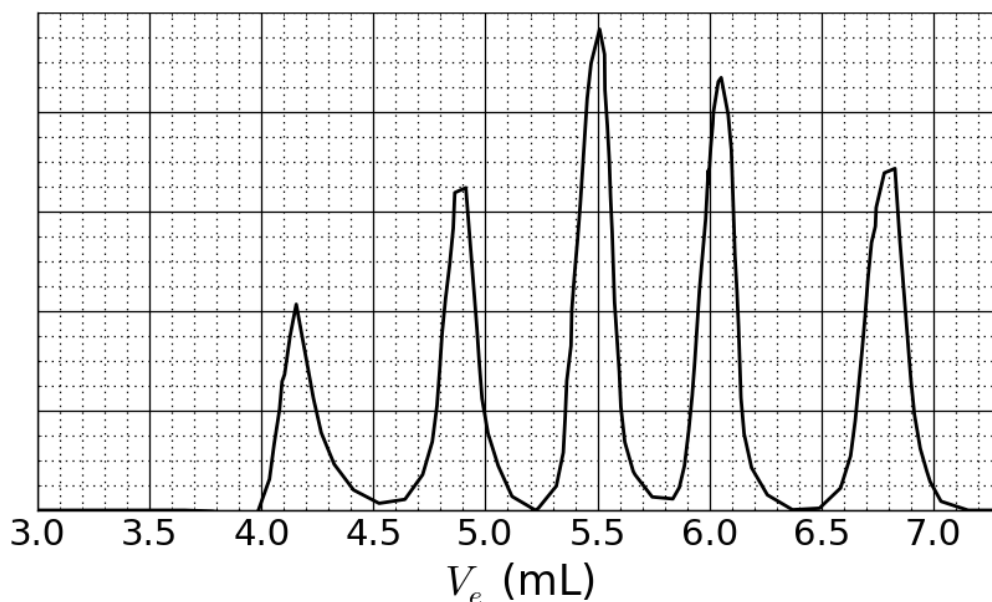
Şək. 2 –**3a**, **3b** və **3c**-nin SEC xromatoqramlarının elusiya həcmindən (elution volume) V_e asılılığı

6. Şəkil 2-də göstərilən siqnalları **3a**, **3b** və **3c** copolymerləri ilə uyğunlaşdırın.

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

Xromatoqramı kalibrləmək üçün məlum kütləli standart polimerlərin (3, 30, 130, 700 və 7000 kq mol⁻¹) qarışığı öyrənilmişdir (Şəkil 3).

Molar kütlənin log dəyəri elation həcmnin (elution volume) V_e xətti funksiyasıdır.

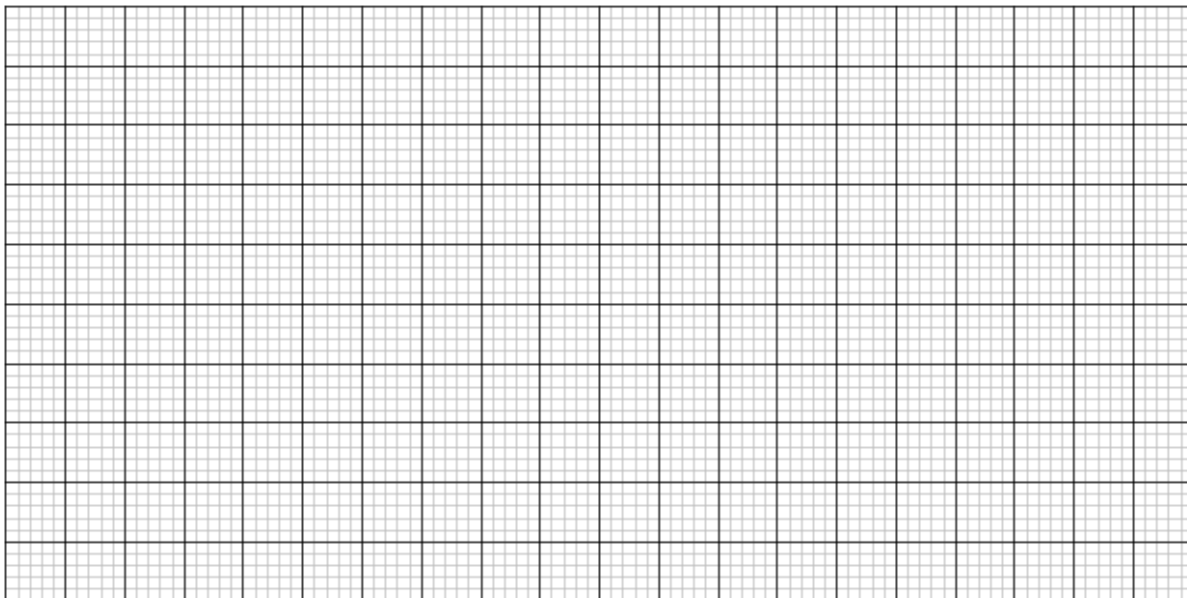


Şək. 3 – standart qarışıqların SEC xromatoqramı

7. Şəkil 2 və 3-dəki SEC əyrilərinə əsaslanaraq, X əyrisinə uyğun polimerin V_e -ni təyin edin və onu ikinci blokun polimerləşmə dərəcəsini m -i qiymətləndirmək üçün istifadə edin. Hesablamanızı **göstərin**; kalkulyatordan istifadə edə və ya qrafik qura bilərsiniz..

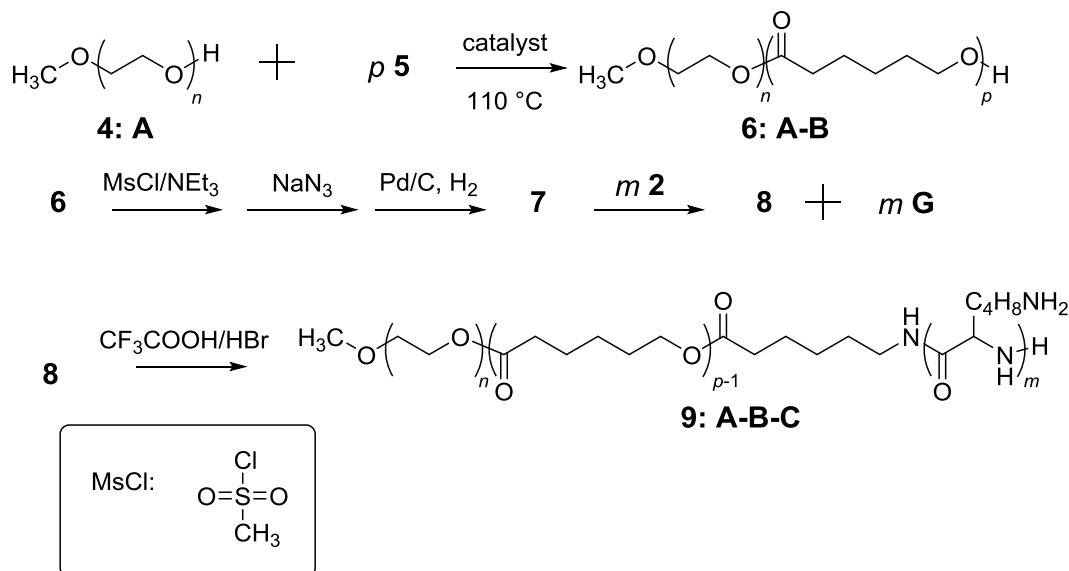
 $V_e =$

mL

 $m =$

Triblock copolymer sintezi

Mitsellaların yaranmasını xarakterizə edən bioloji proseslər üçün **9** triblok copolimerini almaq üçün **5** monomerindən və orta **B** blokundan istifadə etmək olar.



8. **5**, **7** və **8** üçün sturukturları **cəkin**. Məlumdur ki, “**4: A** → **6**” reaksiyası zamanı yalnız bir məhsul alınır ki, o da “**6:A-B**” işarə olunub, eləcə də, son mərhələdə “**8** → **9: A-B-C**” qaz ayrılır.

5

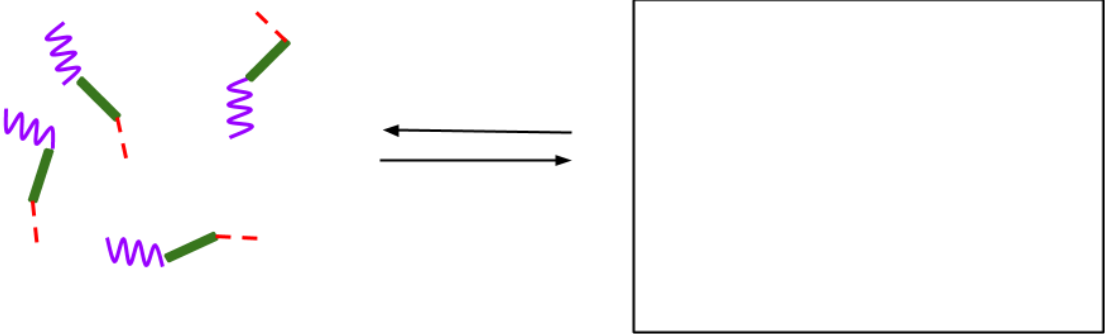
7

8

9. **9: A-B-C** kimi amphiphilic block copolymerlər suda (pH = 7) mitsella əmələ gətirdikləri üçün tibbi məqsədlər üçün dərman daşıyıcıları kimi istifadə olunurlar. Hər bir copolimerə uyğun xassəni **göstərin**. Müəyyən etdiyiniz uyğunluqları nəzərə alaraq, 4 molekul copolimerdən qurulmuş mitsellanın quruluşunu **cəkin**.

A: ☐ hidrofob ☐ hidrofil
B: ☐ hidrofob ☐ hidrofil
C: ☐ hidrofob ☐ hidrofil

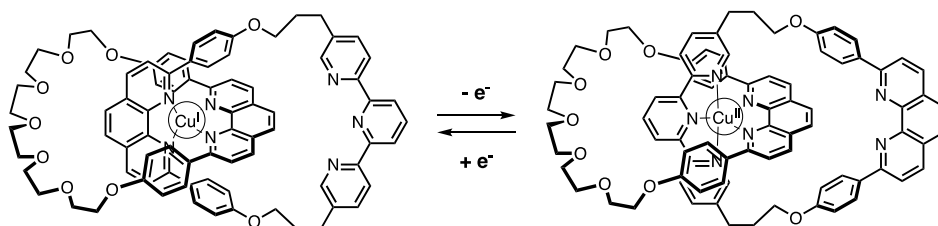
A  **B**  **C** 



Tapşırıq T7: [2]catenanenin həlqəli hərəkəti

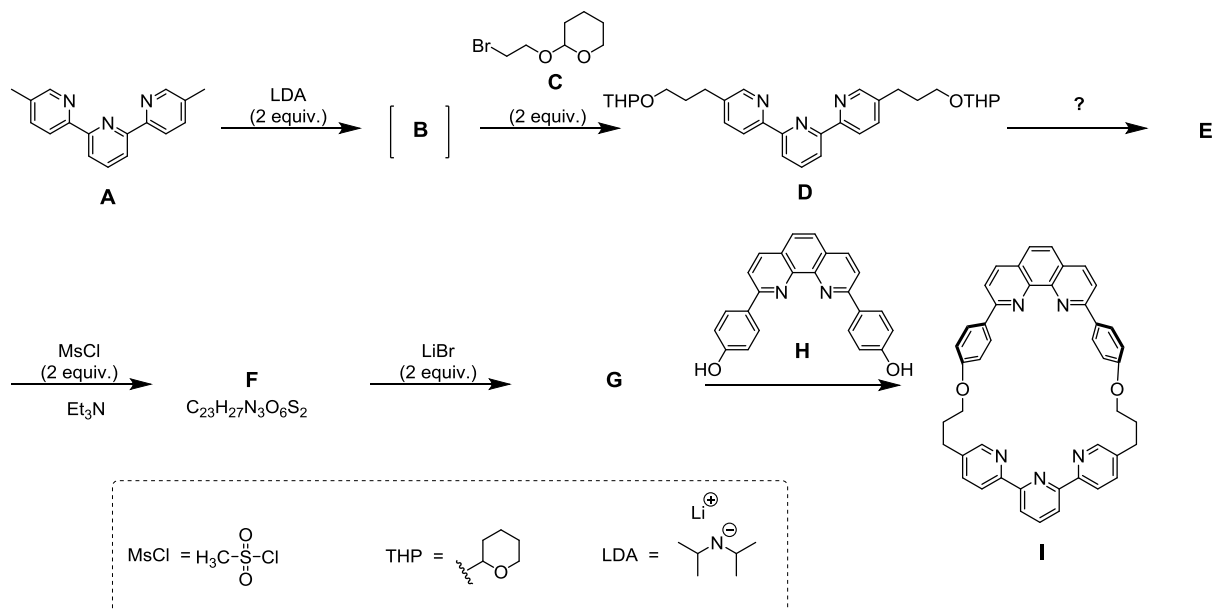
Tapşırıq T7 6%	Sual	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Ümumi
	Points	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	Bal												

2016-cı ildə Kimya üzrə Nobel mükafatı J.-P. Sauvage, ser J. F. Stoddart və B. L. Feringa "molekulyar maşınların dizaynı və sintezi üçün" verilmişdir. Bunlara bir misal, iki kilidli halqalardan ibarət olan molekul [2] catenane-dır. Bu sistemdə bir makrotsikl tək fenantrolin (bidentat) liqandı, ikincisi isə iki liqanddan ibarətdir: bir fenantrolin və bir terpiridin (tridentat) liqand. Bir mis ionu hər makrosikldən bir ligand tərəfindən əlaqələndirilir. Misin (+ I və ya + II) oksidləşmə vəziyyətindən asılı olaraq iki konfigurasiya alınır (Şəkil 1).



Şəkl. 1 – [2]catenanda həlqənin multi-davamlılığı.

Makrotsiklin sintezi aşağıdakı kimidir:



1. **B**-nin strukturunu çəkin.

B

2. **E**, **F** və **G** üçün srukturları çəkin.

E**F****G**

3. Aşağıda göstərilən şəraitlərdən **hansında** E-dən D əmələ gələ bilər:

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

4. Sintez strategiyasına görə MsCl aşağıdakılardan hansının alınması üçün istifadə olunur:

- ☐ Gedən qrup
- ☐ Qoruyucu qrup
- ☐ deaktivləşən qrup
- ☐ yönləndirici qrup

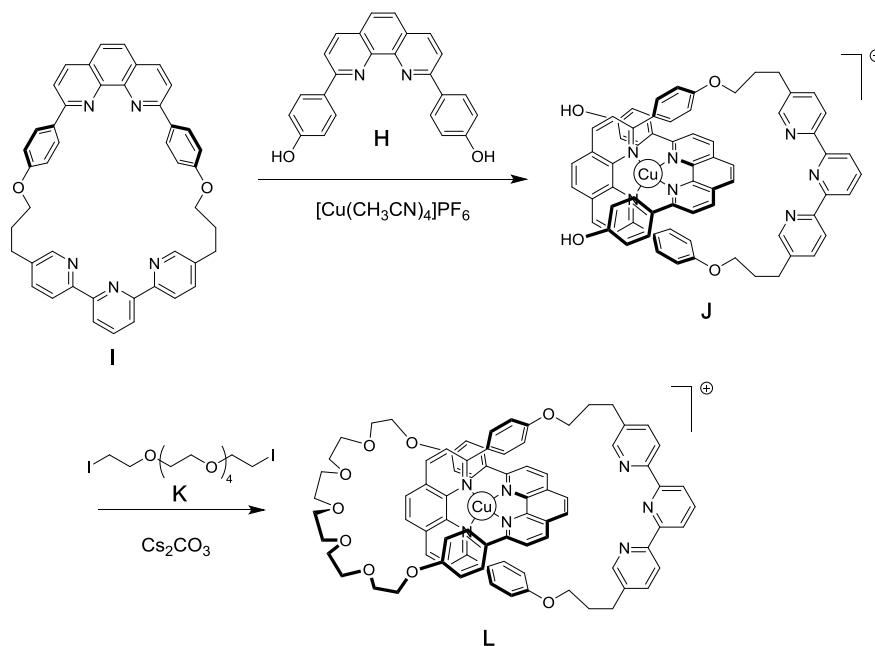
5. Asetonda F və LiBr qarşılıqlı təsirindən G alınır. Bu reaksiya:

- ☐ Elektrofilyar aromatik əvəzetmədir
- ☐ Nukleofilyar aromatik əvəzetmədir
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **3D** geometriyasını istifadə edərək $\text{F} \rightarrow \text{G}$ reaksiyasının sürətini təyin edən mərhələnin keçid vəziyyətini **çəkin**. Yalnız bir reaksiya mərkəzini təsvir edin. Əsas karbon zənciri R qrupu şəklində göstərilə bilər.

Aralıq vəziyyəti:

[2] catenane **L** sintezi üçün bir mis kompleksinin şablon effektindən istifadə edir:



7. $\text{Cu}(0)$ üçün əsas vəziyyətinə uyğun olan tam elektron konfigurasiyasını **yazın**. **J** kompleksində olan Cu üçün oksidləşmə dərəcəsinə və **J** –yə uyğun sərbəst ionda Cu üçün elektron konfigurasiyasını **yazın**.

$\text{Cu}(0)$ üçün elektron konfigurasiyası:

J birləşməsində olan Cu -in oksidləşmə dərəcəsi:

J birləşməsində olan Cu -in elektron konfigurasiyası:

8. **L** –də olan mis ionunun geometriyasını **seçin**. Mis mərkəzinin ətrafındakı ligandların ideal bir həndəsəsinə fərz edərək, kristal sahə nəzəriyyəsinə əsasən d orbitalarının

elektron səviyyələrinin diaqramını **cəkin.** Diaqramı elektronlarla **doldurun.** Bu kompleks üçün spinin maksimum dəyərini **yazın (S).**

Cu in **L**-də Cu həndəsəsi (geometry):

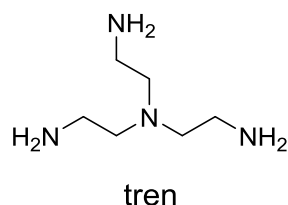
- ☐ Oktahedral
☐ Tetrahedral
☐ Dördbucaqlı planar
☐ Triqonal bipiramidal

d orbitallarının parçalanma diaqramı və doldurulması:

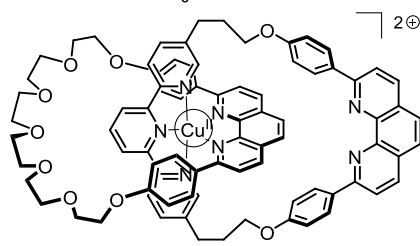
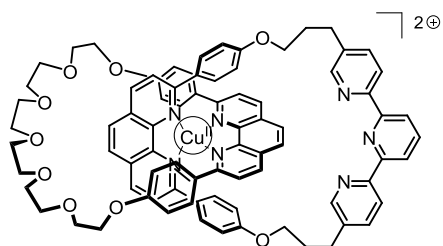
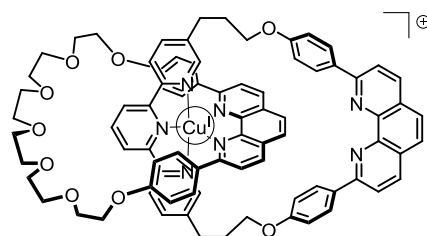
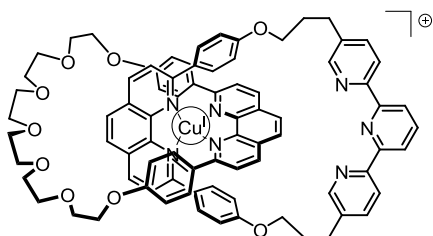
$S =$

9. Aşağıdakı birləşmələrdən, sərbəst[2] katenan əldə etmək üçün **L**-də mis ionunu çıxara bilən birləşmələrdən bir və ya bir neçəsini **seçin:**

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



[2]catenane **L** molekulunda mis (+I) or (+II) oksidləşmə dərəcəsi göstərə bilər və onları hər birinin fərqli koordinasiya sferası vardır (uyğun olaraq tetra- və ya penta-koordinasiyalı).



Şək. 2 – [2]catenane **L**-in vəziyyətləri

Cu (I) komplekslərinin davamlılığını, onların elektron quruluşlarını müvafiq nəcib bir qazla (təsirsiz qaz) müqayisə etməklə qiymətləndirmək olar.

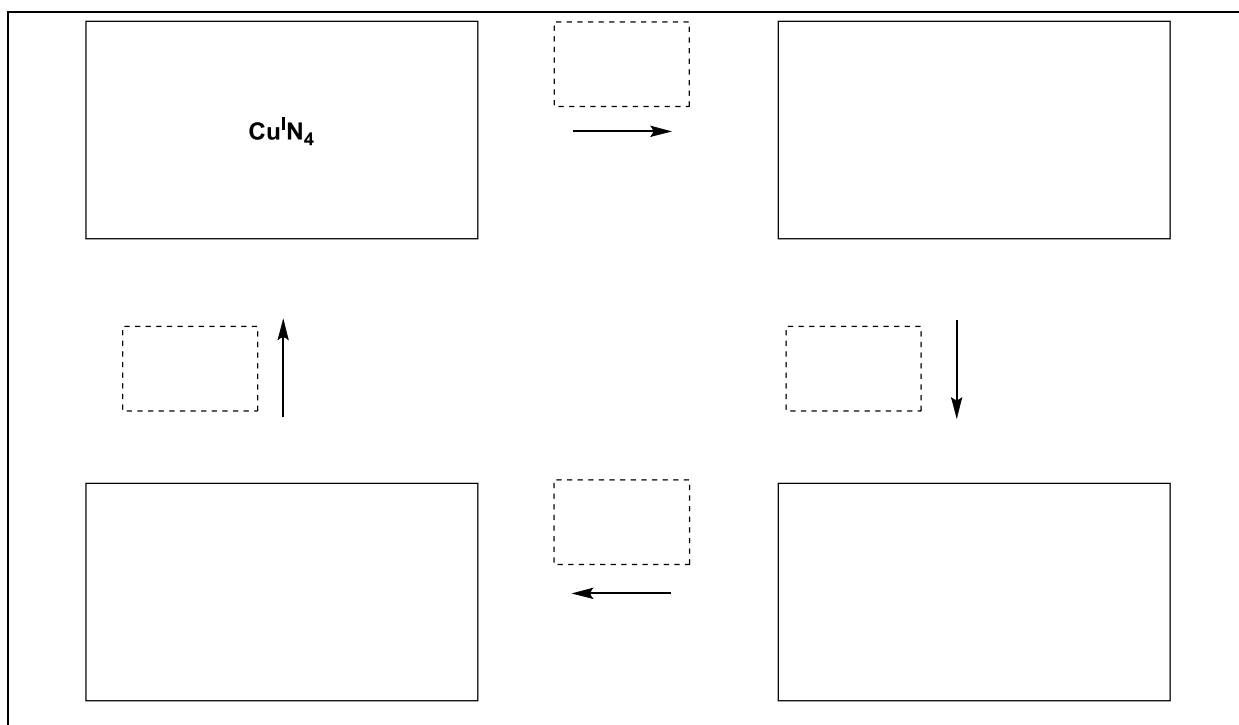
10. Buraxılanları rəqəm və ya işarə ilə **tamamlayın.**

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ kompleksində metalın daxili koordinasiya sferasında ...elektron var.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ kompleksində metalın daxili koordinasiya sferasında ...elektron var.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ kompleksi ☐ çox / ☐ az stabildir, nəinki $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ kompleksi.

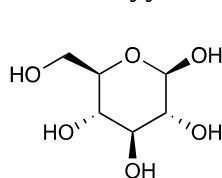
11. Şəkildə 2-də göstərilən komplekslərin işarələrinə uyğun əsas qutuları **doldurun**, sistemin elektrokimyəvi nəzarətinə nail olmaq üçün ardıcılığını tamamlayın və qırıq xətlərlə olan qutuları üçün  (fırlanma); $+e^-$; $-e^-$ işarələrindən istifadə etməklə doldurun.



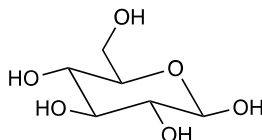
Tapşırıq T8 6%	Sual	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Ümumi
	Points	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Bal																

Tapşırıq T8: İnositolun identifikasiyası və sintezi

Bu tapşırıqda biz β -qlükoza üçün aşağıda göstərilən 3D structure and “perspective formula” müəyyən edəcəyik.



3D structure



perspective formula

İnositollar tsikloheksan-1,2,3,4,5,6-heksaollardır. Bu 6 üzvlü karbositlərin bəziləri, xüsusən də mio-inositol bir sıra bioloji proseslərdə iştirak edir.

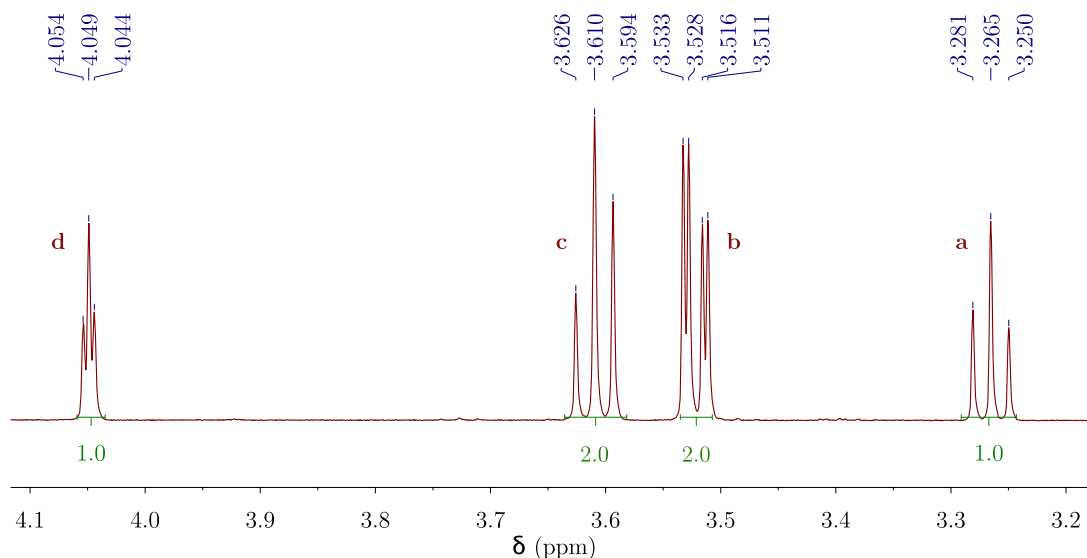
mio-inositolun quruluşu

1. Stereokimyanı nəzərə alınmadan inositolun quruluş formulunu çəkin.

Bu molekullar ailəsi 9 müxtəlif stereoizomerlərdən ibarətdir ki, bunların daxilinə enantiomerlər də daxildir.

2. Bütün optiki aktiv stereoizomerlərin 3D strukturunu çəkin.

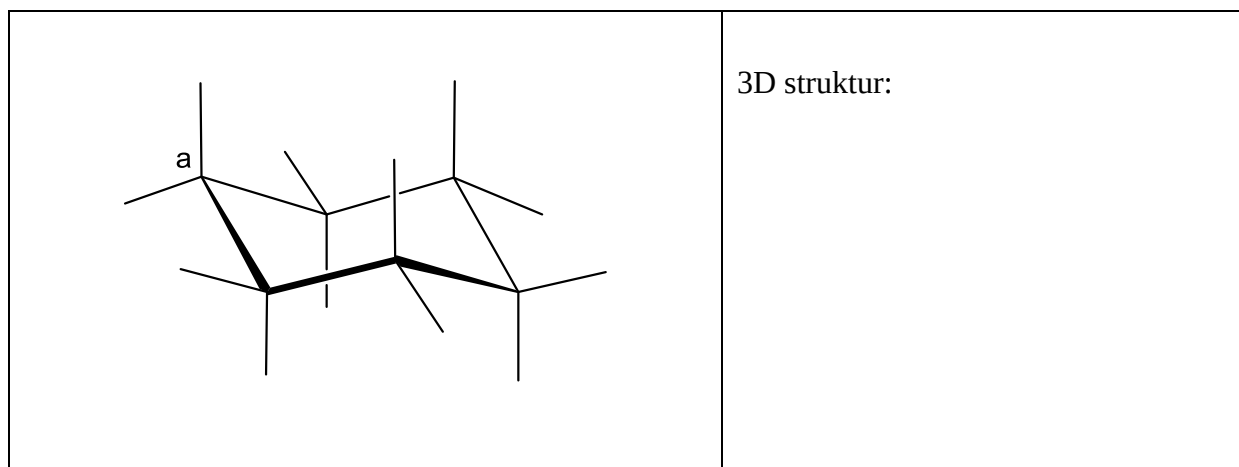
İnozitolun xüsusi bir quruluşu mio-inositol adlanır və burada öyrənilir. Onun konformerlərindən yalnız biri üstünlük təşkil edir və quruluşu ^1H NMR spektri ilə sübut etmək olar. Spektr 600 MHz –də D_2O -da çəkilib. Spekrdə həmin birləşmədən başqa bir signal müşahidə edilmir və spekrdə hər signalın altında inteqral intensivliyi göstərilir.



3. Bu nümunədəki NMR spektrində müşahidə olunan protonların sayına uyğun olan miyo-inozitolndan əldə edilən və nümunədə üstünlük təşkil edən birləşmənin molekulyar formulu (brutto-formulu) **yazın.**

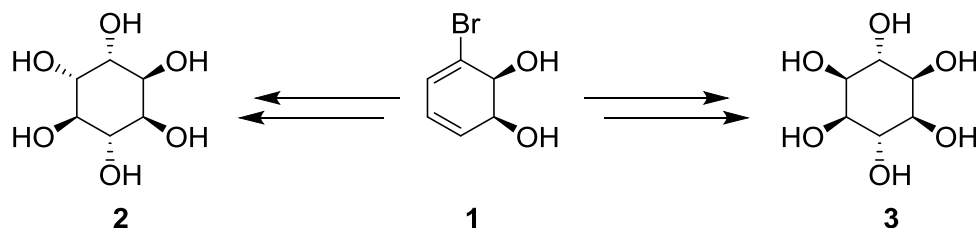
4. Proton siqnallarının sayına və integral intensivliklərə əsaslanaraq, bu molekulda mövcud olan simmetriya müstəvisinin sayını **müəyyən edin.**

5. Miyo-inozitolun ən sabit quruluşunun aşağıdakı perspektiv formulu **tamamlayın.** Sonra hər hidrogeni yuxarıdakı NMR spektrinə uyğun olaraq müvafiq hərflər (a, b, c və ya d) ilə **işarələyin.** **a** protonu aşağıdakı göstərilən formulda **a** karbonunda olmalıdır. 3D quruluşunu **çəkin.**



Inositolların sintezi

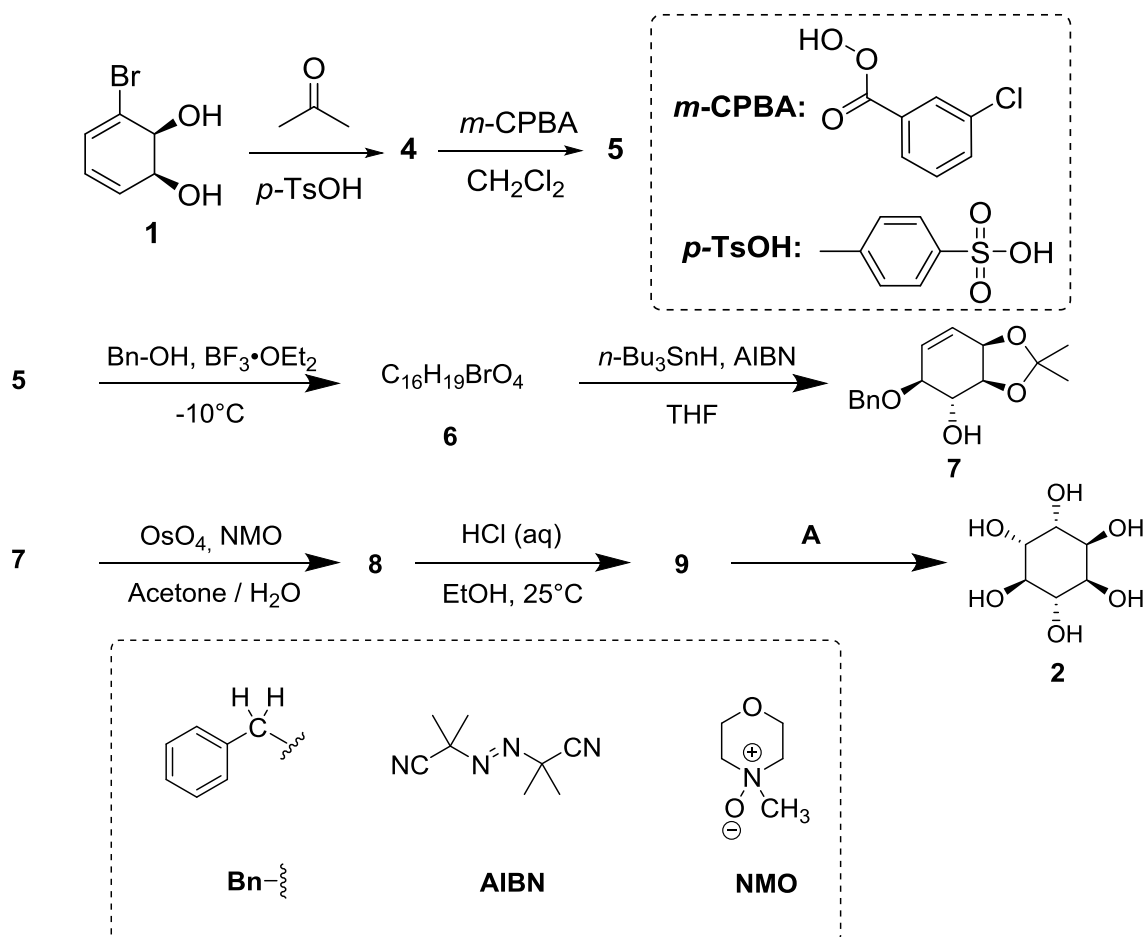
Dərman preparatları kimi bəzi inositol fosfatları geniş miqyasda sintez etmək faydalıdır. Bromodiol **1**-dən inositol **2**-nin sintezini öyrənəcəyik.



6. **2** və **3** quruluşları arasında düzgün əlaqəni (bir və ya bir neçə) **göstərin**.

- ☐ Enantiomerlər
☐ Epidrlər
☐ Diastomerlər
☐ Atropoizomerlər

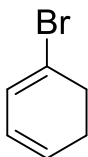
Inositol **2**, 7 mərhələdə **1** birləşməsindən sintez oluna bilər.



7. **4** birləşməsinin 3D strukturunu çəkin.

4

8. **5** maddəsinin alınmasına gətirib çıxaran reaksiya yüksək elektron sıxlığına malik ikiqat rabitədə baş verir. **4** birləşməsinin substruktu ru olan 1-bromo-1,3-cyclohexadiene sturukturuna baxaq. Yüksək elektron sıxlığına malik ikiqat rabitəni dairəyə alın. Ayrı şəkillərlə bu molekulda bromun yaratdığı bütün elektron effektləri qeyd edin.



9. **5** –in əsas diastomerinin 3D strukturunu çəkin.

10. Enantiopure (Enantio təmiz) birləşməsi **1**-dən başlayaraq bu sintez yolu ilə əldə edilən **5** maddəsinin stereoizomerlərinin ümumi sayını yazın.

11. **5** → **6** mərhələsində eyni molekulyar formula uyğun olan **6'** birləşməsi əmələ gələ bilər. **6** və **6'** üçün 3D strukturlarını çəkin.

6

6'

12. **8** və **9** üçün əsas diastomerlərin 3D strukturunu **çəkin**.

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

13. **2** maddəsini almaq məqsədilə **A** üçün düzgün şərt (şərtləri) **seçin**.

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

14. Əgər **1** birləşməsində brom yoxdursa, yuxarıdakı sxemdə **2** birləşməsindən əlavə bir stereoizomer də əmələ gəlir. Hesab etsək ki, bu sintetik sxemdə baş verən reaksiyaların stereoselektivliyi və bütün reagentlərin ekvivalent nisbətləri dəyişməz qalır, bu stereoizomerin 3D quruluşunu **çəkin** və onun stereokimyasını **2** maddə ilə əlaqəsini **verin**.

- ☐ Enantiomerlər
☐ Epimerlər
☐ Diastereoisomerlər
☐ Atropoisomerlər

15. **1**-dən **2**-nin sintezi zamanı qoruyucu və ya yönləndirici qrupların kənarlaşdırılması mərhələsini (mərhələlərini) seçin.

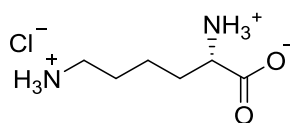
- ☐ **1** → **4**
☐ **4** → **5**
☐ **5** → **6**
☐ **6** → **7**
☐ **7** → **8**
☐ **8** → **9**
☐ **9** → **2**

Tapşırıq T9 7%	Sual	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Ümumi
	Points	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Bal														

Tapşırıq T9: Levobupivacaine sintezi

I Hissə.

Yerli anestezi bupivakain (Marcaine kimi satılır) Ümumdünya Səhiyyə Təşkilatının əsas dərmanların siyahısındadır. Dərman hal-hazırda bir racemik qarışığı kimi istifadə olunsa da, bupivakainin bir enantiomerinin-levobupivakainin, daha az kardiotoxik olduğu və buna görə də rasematdən daha etibarlı olduğu göstərilmişdir. Levobupivacain təbii amin turşusu L-lizindən sintez edilə bilər.



L-Lysine hydrochloride

- L-lizin hidroxloriddə optik (xiral) mərkəzin mütləq konfigurasiyasını təyin edin və əvəzediciləri prioritetlərinə görə təsnif edərək cavabınızı əsaslandırın.

Konfigurasiya:	Priority 1 > 2 > 3 > 4:
☐ R ☐ S	

- L-lizindəki L prefiksi nisbi konfigurasiyaya aiddir. Bütün düzgün ifadələri **seçin**:

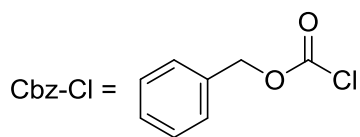
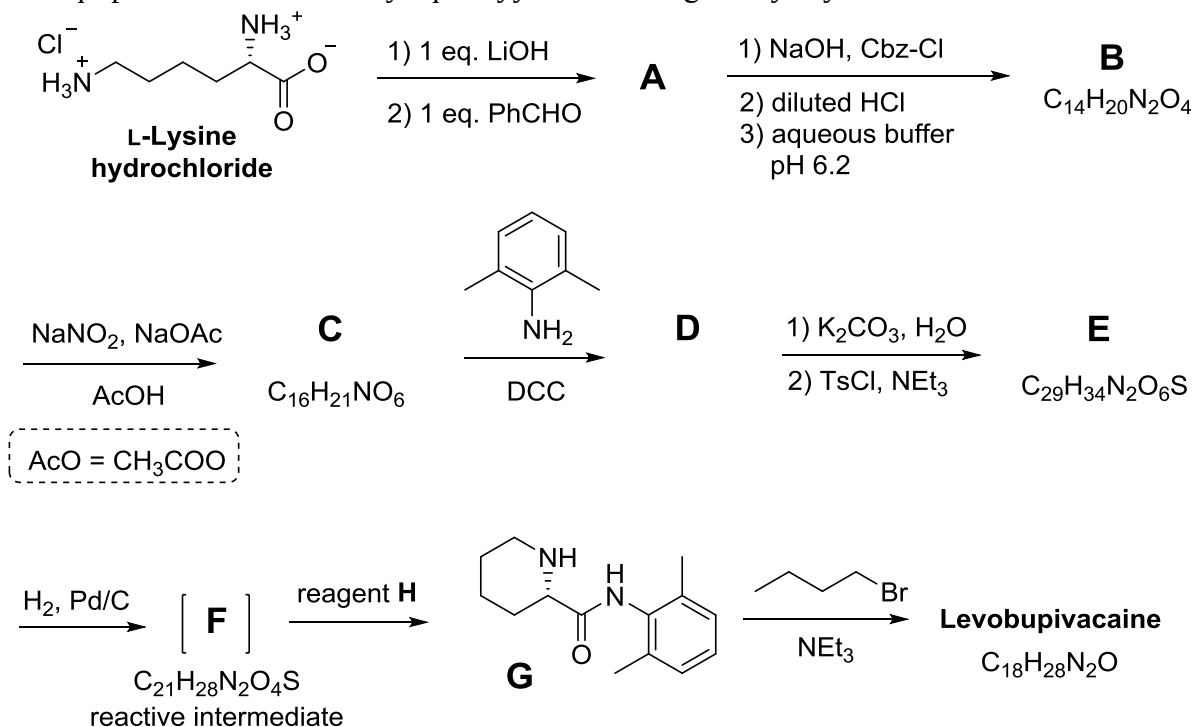
☐ Bütün təbii L-amin turşuları levorotatorlardır. ☐ Təbii L-amin turşuları levorotator və ya dekstrorotator ola bilər. ☐ Bütün təbii L-amin turşuları (S) -dir. ☐ Bütün təbii L-amin turşuları (R) -dir.

Çox vaxt, L-lizindəki amin qruplarından yalnız birinin reaksiya verməsini istəyirik. Qələvi məhlulunun artığında Cu^{2+} duzları amin qruplarından birinin reaktivliyini seçici şəkildə azalda bilər. Kompleks yarandıqdan reaksiyaya yalnız kompleksləşdirilməmiş NH_2 qrupu daxil olur.

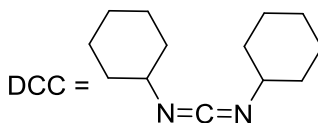
- Nəzərə alsaq ki, L-lizin bidentan liqand şəklində çıxış edir və sulu qələvi məhlulunda bir Cu^{2+} ionuna iki L-lizin koordinasiya olunur, bu kompleksin quruluşunu çəkin.

Kompleks

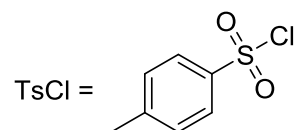
Xoşbəxtlikdən, aşağıda göstərilən levobupivakainin sintezində benzaldehid ilə reaksiyadan aminoqruplardan birinin reaksiya qabiliyyətinin azaltmağa ehtiyac yoxdur.



(benzyloxycarbonyl chloride)



(*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide)



(*p*-toluenesulfonyl chloride)

Bu andan etibarən yuxarıda göstərilən sxemdə təklif olunan ixtisarlardan istifadə edə bilərsiniz.

4. Stereokimya göstərilməklə **A** birləşməsinin quruluşunu **cəkin.**

A

5. L-lizinin A-ya çevrilməsi (müvafiq cavabları seçin):

- ☐ enantioselektiv reaksiya.
☐ enantiospesifik reaksiya.
☐ regioselektiv reaksiya.

6. **B–F** birləşmələri üçün stereokimyası nəzərə alınmaqla quruluş formullarını çəkin.

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. **C** → **D** çevrilməsi zamanı DCC-nin rolu nədən ibarətdir?

- ☐ Amino qrupu üçün qoruyucu qrup.
- ☐ Hidroksi qrupu üçün qoruyucu qrup.
- ☐ Amid rabitəsinin əmələ gəlməsi üçün aktivləşdirici vasitə.

8. Sintezdə aşağıdakıları təmin etmək üçün TsCl istifadə olunur:

- ☐ Amino qrupunun nukleofilik əvəzlənməsi.
- ☐ Amino qrupunun elektrofilik əvəzlənməsi.
- ☐ hidroksil qrupunun nukleofilik əvəzlənməsi.
- ☐ hidroksil qrupunun elektrofilik əvəzlənməsi.

9. **H** reagenti kimi istifadə oluna biləcək bütün reagentləri **qeyd edin**:

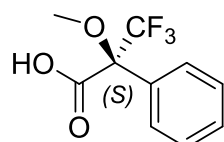
- | | |
|---|---|
| ☐ duru HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ duru KMnO ₄ | ☐ duru NaOH |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

10. Levobupivacaine birləşməsi üçün stereokimya nəzərə alınmaqla quruluş formulunu çəkin.

Levobupivacaine C₁₈H₂₈N₂O

II Hissə.

Levobupivacainin sintezi enantiomerik olaraq saf L-lizinin istifadəsini tələb edir. Aminoturşuların enantiomerik saflığını təsdiqləyən ümumi bir üsul, Mosher turşusundan istifadə edərək onların amidlərə çevrilməsidir (aşağıda (S) izomerinin quruluşuna baxın).



(S)-Mosher's acid

11. L-lizinin α-amin qrupu ilə (S) -Mosher turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən əmələ gələn amidin quruluşunu **çəkin**. Hər bir xiral mərkəzinin stereokimyasını aydın şəkildə göstərin.

12. Rasemik lizin və (S) -Mosher turşusundan **neçə məhsul əmələ gələcəkdir** (nəzərə alın ki, yalnız lizinin α-amin qrupu lizin asilləşir)?

- | |
|--|
| ☐ İki diastereoisomer |
| ☐ Dörd diastereoisomer |
| ☐ İki enantiomerin resemat qarışığı |
| ☐ Dörd birləşmə: iki enantiomer və iki diastereomer |

13. (S) -Mosher turşusu ilə törəmələrin alınmasından sonra enantiomerik lizinin saflığını kəmiyyətcə müəyyənləşdirmək üçün istifadə edilə bilən metodu seçin.

- | |
|---|
| ☐ NMR spectroscopy. |
| ☐ Maye xromatoqrafiya |
| ☐ Mass spectrometry. |
| ☐ UV-vis spectroscopy. |