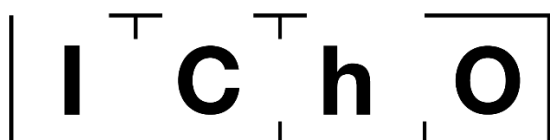


# TEORINIS TURAS



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

Making science together!

2019-07-26



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

## Bendrieji nurodymai

- Šiame užduočių rinkinyje yra 60 puslapių.
- Pradėti rašyti galite tik išgirdus komandą Start.
- Šiam pluoštui užduočių išspręsti turėsite 5 valandas.
- Visus atsakymus rašykite tik rašikliu ir tik tam numatytose vietose. Ką parašysite kur nors kitur, vertinama nebus.
- Šių lapų antrąsias puses naudokite kaip juodraščių. Kas ten parašyta, nebus vertinama.
- Naudokite tik tuos rašiklius ir skaičiuotuvus, kuriuos parūpino organizatoriai.
- Pasitikslinimui prireikus angliškos užduočių versijos, galima jos trumpam paprašyti.
- Jei užėjo noras užsukti į tualetą ar sukrimsti užkandį, iškelkite atitinkamą kortelę. Prižiūrėtojas mielai prieis ir padės kuo galės.
- Jei klausime su duotais atsakymo variantais per klaidą pasirinkote ne tą atsakymą, pilnai užspalvinkite laukelį ir šalia nupieškite naują kvadratėlį. Tuomet darykite pasirinkimą iš naujo.
- Prižiūrėtojas paskelbs, kai liks 30 minučių iki teorinio turo pabaigos.
- Išgirdus komandą Stop, tučtuojau meskite visus darbus. Jei po komandos Stop paskelbimo ir toliau darbuositės daugiau kaip pusė minutės, už teorinį turą gausite apskritą nulį.
- Po komandos Stop, įdėkite šį užduočių sąsiuvinį atgal į voką, tuomet ramiai laukite savo darbo vietoje. Prižiūrėtojas prieis, jūsų akivaizdoje užklijuos voką ir pasiims sau. Štai ir pasaka baigta.

**ŽVITRIŲ AKIŲ, ŠVIESAUS PROTO IR SĖKMĖS VAIKŠTINĖJANT  
PO CHEMIJOS PASAULĮ! ☺**

## Turinys

Šį teorinį turą sudaro 9 užduotys. Jų tikrieji taškai pateikti skliaustuose.

|                                                                                         |      |       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------|-------|
| Užduotis T1: Potencialo duobė ir butadienas                                             | (6%) | p. 8  |
| Užduotis T2: Vandenilio gavyba skaidant vandenį                                         | (7%) | p. 13 |
| Užduotis T3: Apie sidabro chloridą                                                      | (5%) | p. 19 |
| Užduotis T4: Nuo parako iki jodo atradimo                                               | (7%) | p. 24 |
| Užduotis T5: Azobenzono – $\beta$ -ciklodekstrino kompleksai<br>nanomašinoms konstruoti | (8%) | p. 30 |
| Užduotis T6: Patyrinėkime blokinį kopolimerą                                            | (8%) | p. 39 |
| Užduotis T7: Kas miegojo per olimpiados atidarymą?                                      | (6%) | p. 47 |
| Užduotis T8: Kur pasisuksi – visur inozitoliai                                          | (6%) | p. 52 |
| Užduotis T9: Levobupivakaino sintezė                                                    | (7%) | p. 57 |

**Fizikinės konstantos ir lygtys**

Šiose užduotyse vandeniniuose tirpaluose esančių dalelių aktyvumai laikomi lygūs molinėms koncentracijoms mol/L.

|                            |                                                                                    |
|----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| 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  
 $a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$ :

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

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

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

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  $M_w$ :

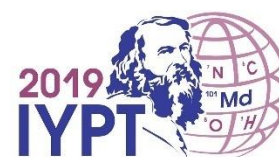
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

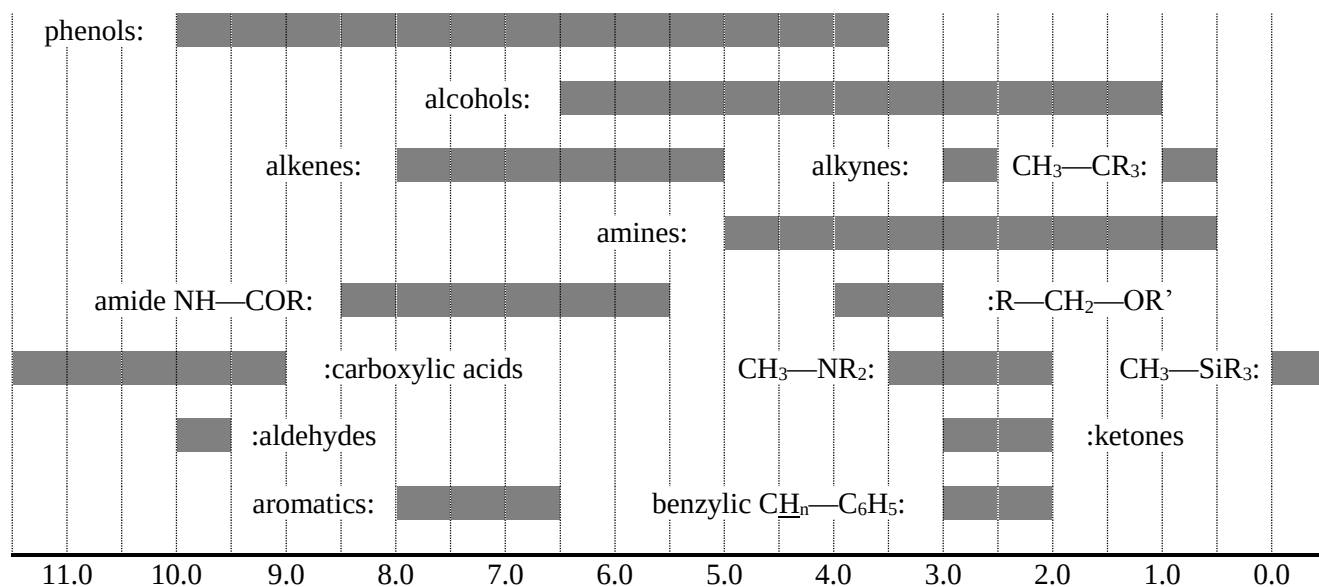
Polydispersity index  $I_p$ :

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

## Periodinė lentelė

|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|-------------------|--|-------------------|--|-------------------|--|-------------------|--|-------------------|--|-------------------|--|-------------------|--|-------------------|--|-------------------|----|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|--|-------------------|--|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|------------------|--|
| 1                 |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   | 18 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
| 1<br>H<br>1.008   |  | 2                 |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   | 13 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  | 14                |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 15 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 16 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 17 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 2<br>He<br>4.003 |  |
| 3<br>Li<br>6.94   |  | 4<br>Be<br>9.01   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   | 5<br>B<br>10.81 |                   | 6<br>C<br>12.01 |                   | 7<br>N<br>14.01 |                   | 8<br>O<br>16.00 |                   | 9<br>F<br>19.00 |                   | 10<br>Ne<br>20.18 |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
| 11<br>Na<br>22.99 |  | 12<br>Mg<br>24.31 |  | 3                 |  | 4                 |  | 5                 |  | 6                 |  | 7                 |  | 8                 |  | 9                 |    | 10                |                 | 11                |                 | 12                |                 | 13<br>Al<br>26.98 |                 | 14<br>Si<br>28.09 |                 | 15<br>P<br>30.97  |                   | 16<br>S<br>32.06  |  | 17<br>Cl<br>35.45 |  | 18<br>Ar<br>39.95 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
| 19<br>K<br>39.10  |  | 20<br>Ca<br>40.08 |  | 21<br>Sc<br>44.96 |  | 22<br>Ti<br>47.87 |  | 23<br>V<br>50.94  |  | 24<br>Cr<br>52.00 |  | 25<br>Mn<br>54.94 |  | 26<br>Fe<br>55.85 |  | 27<br>Co<br>58.93 |    | 28<br>Ni<br>58.69 |                 | 29<br>Cu<br>63.55 |                 | 30<br>Zn<br>65.38 |                 | 31<br>Ga<br>69.72 |                 | 32<br>Ge<br>72.63 |                 | 33<br>As<br>74.92 |                   | 34<br>Se<br>78.97 |  | 35<br>Br<br>79.90 |  | 36<br>Kr<br>83.80 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
| 37<br>Rb<br>85.47 |  | 38<br>Sr<br>87.62 |  | 39<br>Y<br>88.91  |  | 40<br>Zr<br>91.22 |  | 41<br>Nb<br>92.91 |  | 42<br>Mo<br>95.95 |  | 43<br>Tc<br>-     |  | 44<br>Ru<br>101.1 |  | 45<br>Rh<br>102.9 |    | 46<br>Pd<br>106.4 |                 | 47<br>Ag<br>107.9 |                 | 48<br>Cd<br>112.4 |                 | 49<br>In<br>114.8 |                 | 50<br>Sn<br>118.7 |                 | 51<br>Sb<br>121.8 |                   | 52<br>Te<br>127.6 |  | 53<br>I<br>126.9  |  | 54<br>Xe<br>131.3 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
| 55<br>Cs<br>132.9 |  | 56<br>Ba<br>137.3 |  | 57-71             |  | 72<br>Hf<br>178.5 |  | 73<br>Ta<br>180.9 |  | 74<br>W<br>183.8  |  | 75<br>Re<br>186.2 |  | 76<br>Os<br>190.2 |  | 77<br>Ir<br>192.2 |    | 78<br>Pt<br>195.1 |                 | 79<br>Au<br>197.0 |                 | 80<br>Hg<br>200.6 |                 | 81<br>Tl<br>204.4 |                 | 82<br>Pb<br>207.2 |                 | 83<br>Bi<br>209.0 |                   | 84<br>Po<br>-     |  | 85<br>At<br>-     |  | 86<br>Rn<br>-     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
| 87<br>Fr<br>-     |  | 88<br>Ra<br>-     |  | 89-103            |  | 104<br>Rf<br>-    |  | 105<br>Db<br>-    |  | 106<br>Sg<br>-    |  | 107<br>Bh<br>-    |  | 108<br>Hs<br>-    |  | 109<br>Mt<br>-    |    | 110<br>Ds<br>-    |                 | 111<br>Rg<br>-    |                 | 112<br>Cn<br>-    |                 | 113<br>Nh<br>-    |                 | 114<br>Fl<br>-    |                 | 115<br>Mc<br>-    |                   | 116<br>Lv<br>-    |  | 117<br>Ts<br>-    |  | 118<br>Og<br>-    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |
|                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |  |                   |    |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                 |                   |                   |                   |  |                   |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                  |  |



**$^1\text{H}$  BMR****Vandenilio branduolių cheminiai poslinkiai (išreikšti ppm / TMS)****H-H sąveikos konstantos (išreikštos 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<br>if free rotation: 6-8<br>ax-ax (cyclohexane): 8-12<br>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<br>otherwise (rigid): 1-8                                               |
| $\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$                               | <i>cis</i> : 7-12<br><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 = ekvatorinė, ax = ašinė

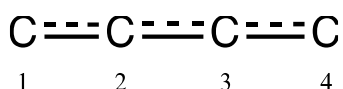
**IR spektroskopijos signalų lentelė**

| <b>Vibrational mode</b>          | <b><math>\sigma</math> (cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>Intensity</b> |
|----------------------------------|----------------------------------------------|------------------|
| 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 <sub>2</sub> (bending)        | 1480-1440                                    | medium           |
| CH <sub>3</sub> (bending)        | 1465-1440; 1390-1365                         | medium           |
| C—O—C (stretching)               | 1250-1050                                    | strong           |
| C—OH (stretching)                | 1200-1020                                    | strong           |
| NO <sub>2</sub> (stretching)     | 1600-1500; 1400-1300                         | strong           |

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

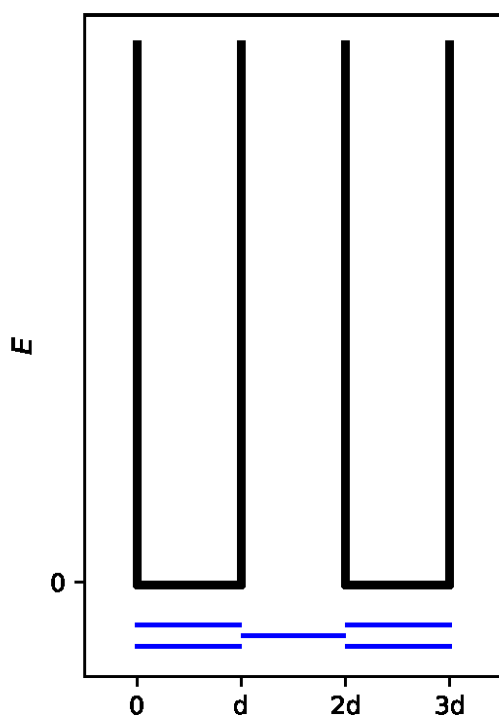
## Užduotis T1: Potencialo duobė ir butadienas

1,3-butadieno molekulė paprastai vaizduojama formule su pakaitomis esančiais dvigubaisiais ir viengubaisiais ryšiais  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ . Tačiau šios medžiagos cheminės savybės rodo, kad toks vaizdavimas nėra visai tikslus. Teisingiau būtų rodyti, kad  $\pi$  elektronai yra pasklidę per visą anglies atomų grandinę:

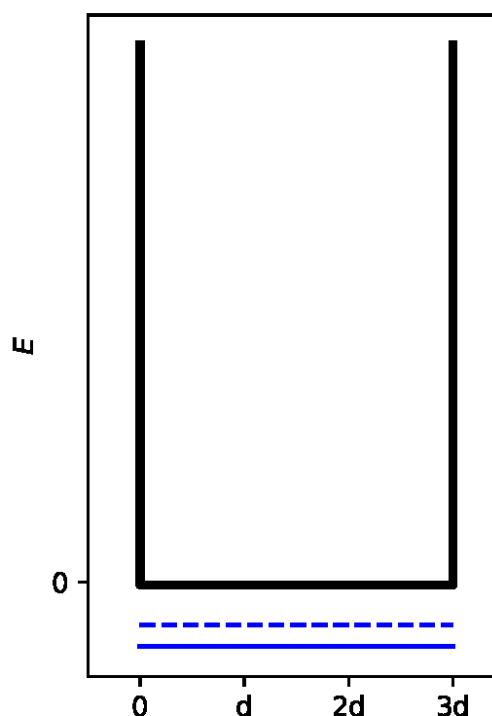


Šiai sistemai modeliuoti tinka begalinio gylio 1D potencialo duobės modelis. Elektrono energija  $L$  pločio duobėje:  $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$ , čia  $n$  yra **nenulinis** teigiamasis sveikasis skaičius.

- Išnagrinėkime du modelius. Žemiau esančiose diagramose **kiekvienam modeliui nubrėžkite** bent tris žemiausios energijos lygmenis  $E_n$  atitinkančias linijas, rodančias apytikslę energijos lygmenų padėtį tarp skirtingų modelių ir modelio viduje.



**1 modelis (« lokalizuotas »):**  $\pi$  elektronai lokalizuoti atskiruose ryšiuose ir randami dviejose skirtingose potencialo duobėse, kurių kiekvienos plotis  $d$ .



**2 modelis (« delokalizuotas »):**  $\pi$  elektronai delokalizuoti visoje molekulėje ir randami vienoje  $3d$  pločio potencialo duobėje.



2. Ankstesnio paveikslo **1 modelio** lygmenyse pažymėkite butadieno  $\pi$  elektronus ir užrašykite, kam lygi bendroji visos  $\pi$  elektronų sistemos energija, išreiškus ją kaip funkciją nuo  $h$ ,  $m_e$  ir  $d$ .

$$E(1) =$$

3. Ankstesnio paveikslo **2 modelio** lygmenyse pažymėkite butadieno  $\pi$  elektronus ir užrašykite, kam lygi bendroji visos  $\pi$  elektronų sistemos energija, išreiškus ją funkcija nuo  $h$ ,  $m_e$  ir  $d$ .

$$E(2) =$$

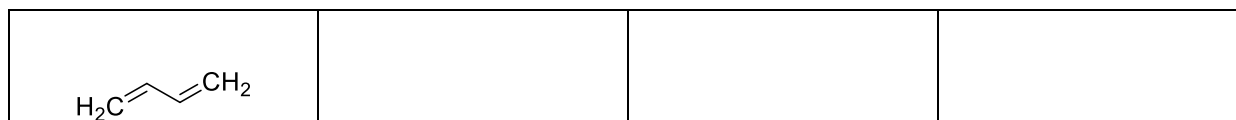
Konjugacijos energija apskaičiuojama iš realios konjuguotosios  $\pi$  elektronų sistemos energijos atėmus sumą  $\pi$  elektronų energijos eteno molekulėse, pastarųjų imant tiek, kad  $\pi$  elektronų būtų tiek pat.

4. **Užrašykite** butadieno molekulės konjugacijos energijos  $\Delta E_c$  išraišką kaip funkciją nuo  $h$ ,  $m_e$  ir  $d$ .

$$\Delta E_c =$$

1 ir 2 modeliai yra labai supaprastinti. Žemiau aptarsime šiek tiek realesnį modelį.

5. **Pavaizduokite** dar tris butadieno rezonansines struktūras naudodami Lewis žymėjimus.



3-ame modelyje atsižvelgta į anglies atomų dydį. Šiame, kaip ir ankstesniuose modeliuose, potencialo duobės plotis yra  $L$ . O anglies atomai yra padėtyse  $L/8$ ;  $3L/8$ ;  $5L/8$  ir  $7L/8$ .

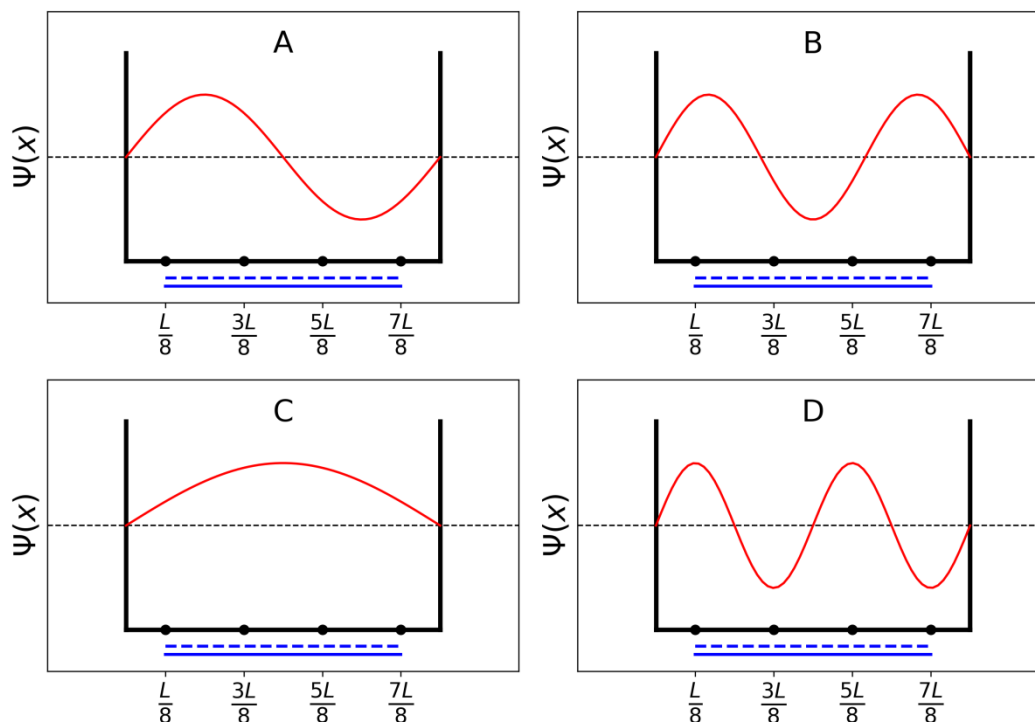
$n$  lygmens  $\pi$  elektronų banginė funkcija yra:

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

Jei sistema turi  $N$   $\pi$  elektronų, jos  $\pi$  elektronų tankis sistemoje yra:

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

Paveiksluose **atsitiktine tvarka** parodyta  $\pi$  sistemos molekulinų orbitalių banginės funkcijos.



6. **Išrikiuokite** šių banginių funkcijų energijas ( $E_A$ ,  $E_B$ ,  $E_C$  ir  $E_D$ ) didėjimo tvarka.

<
<
<

7. **Nurodykite**, kurios iš nagrinėjamų orbitalių (A, B, C ar D) butadieno molekulėje yra užpildytos elektronais.

8. Remdamiesi 3 modeliu, **užrašykite**  $\pi$  elektronų banginių funkcijų  $\psi_n$  formules kaip funkcijas nuo  $L$ , padėtyse 0,  $L/4$  ir  $L/2$ , atvejais, kai  $n = 1$  ir kai  $n = 2$ .

$\psi_1(0) =$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

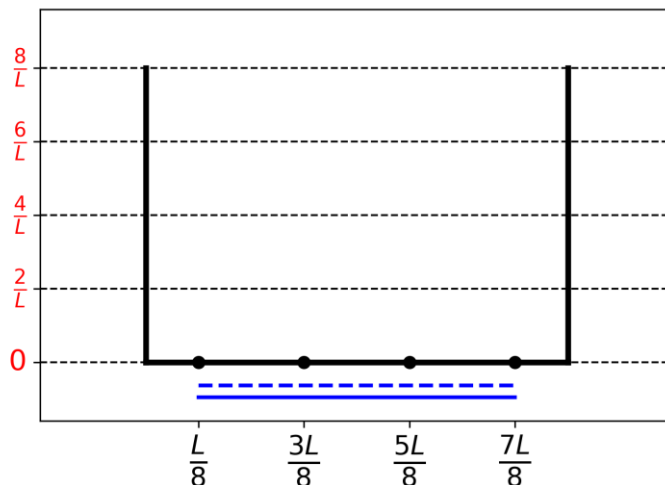
9. Remdamiesi 3 modeliu, **užrašykite** koks yra  $\pi$  elektronų tankis padėtyse 0,  $L/4$  ir  $L/2$ .

$$\rho(0) =$$

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

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

10. **Nubrėškite**  $\pi$  elektronų tankio pasiskirstymo grafiką intervale nuo 0 iki  $L$ .



11. **Surikiuokite** nurodytus CC ryšius (pažymėtus B1, B2, ..., B5) ilgio didėjimo tvarka ir įrašydami simbolius = arba <:

- B1: C1C2 butadieno molekulėje  
 B2 : C2C3 butadieno molekulėje  
 B3 : C3C4 butadieno molekulėje  
 B4 : CC etano molekulėje  
 B5 : CC eteno molekulėje

| 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    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |       |

## Užduotis T2: Vandenilio gavyba skaidant vandenį

### Duomenys:

| Medžiaga                                           | H <sub>2</sub> (g) | H <sub>2</sub> O(l) | H <sub>2</sub> O(g) | O <sub>2</sub> (g) |
|----------------------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )         | 0                  | -285.8              | -241.8              | 0                  |
| $S_m^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) | 130.6              | 69.9                | 188.7               | 205.2              |

Divandenilis H<sub>2</sub> galėtų pakeisti anglies dioksidą išskiriančius degalus ir prisidėti prie klimato problemų sprendimo.

1. **Užrašykite** išlygintą skysto vandens skilimo reakcijos lygtį tokiu pavidalu, kad prie vandens būtų koeficientas 1.

2. Naudodami tik pradžioje duotus termodinaminius duomenis apskaičiuokite ir skaičiais pagrįskite, ar vandens skilimo reakcija yra termodinamiškai galima (thermodynamically favorable) 298 K temperatūroje.

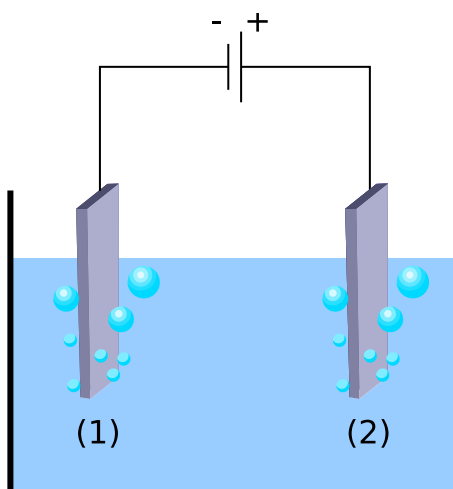
Skaičiavimai:

Ar reakcija yra termodinamiškai galima?

☐ Yes

☐ No

Elektrolizuojant rūgštų tirpalą (1 pav.) vanduo skyla ir prie abiejų elektrodų skiriasi dujos.



1 pav. Elektrocheminis vandens skaidymas.

3. **Užrašykite** išlygintas jonines puslygtes, kai elektrolizuojamas parūgštintas vanduo.

Prie (1) elektrodo:

Prie (2) elektrodo:

4. Naudodamiesi tik pradžioje duotais duomenimis arba 2 klausimo rezultatais **išveskite** koks turi būti ryšys tarp praktiškai naudojamos įtampos  $\Delta E_{\text{applied}}$  ir teoriškai apskaičiuoto  $\Delta E_{\text{th}}$ , kad 298 K temperatūroje vandens skilimo reakcija taptų termodinamiškai galima jei visos medžiagos yra standartinės būsenos. Varnele **pažymėkite** tinkamą variantą ir **įrašykite** apskaičiuotą reikšmę trimis skaičiais po kablelio.

Skaičiavimas:

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

☐  $\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}$  kur  $\Delta E_{\text{th}} = \underline{\hspace{2cm}}$  V (3 skaitmenys po kablelio)

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

*Jei nepavyko apskaičiuoti  $\Delta E_{\text{th}}$ , toliau laikykite, kad šis dydis yra lygus 1.200 V.*

Realybėje vandens skaidymui reikia didesnės įtampos. Jei katodas bus iš platinos, tai mažiausia įtampa  $\Delta E_{\text{min}}$ , kuriai esant jau vyksta vandens skaidymas, priklauso nuo anodo medžiagos:

| Anodas                         | $\Delta E_{\text{min}}$ (V) |
|--------------------------------|-----------------------------|
| IrO <sub>x</sub>               | 1.6                         |
| NiO <sub>x</sub>               | 1.7                         |
| CoO <sub>x</sub>               | 1.7                         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.9                         |

Skirtumas tarp  $\Delta E_{\text{min}}$  ir  $\Delta E_{\text{th}}$  susijęs su sistemos nuostoliais.

5. **Užrašykite** formulę (kaip funkciją nuo  $\Delta E_{th}$  ir  $\Delta E_{min}$ ) sistemos energiniam efektyvumui (naudingumo koeficientui)  $\eta_{elec}$  apskaičiuoti (t.y. daliai energijos, kuri sunaudojama vandeniui skaidyti). Laikydami, kad visais atvejais srovės stipris  $I$  yra toks pat, **apskaičiuokite**  $\eta_{elec}$  jei katodas yra iš Pt, o anodas iš  $Fe_2O_3$ . **Nurodykite**, kuris iš ankstesnėje lentelėje pateiktų anodų bus efektyviausias.

$\eta_{elec} =$

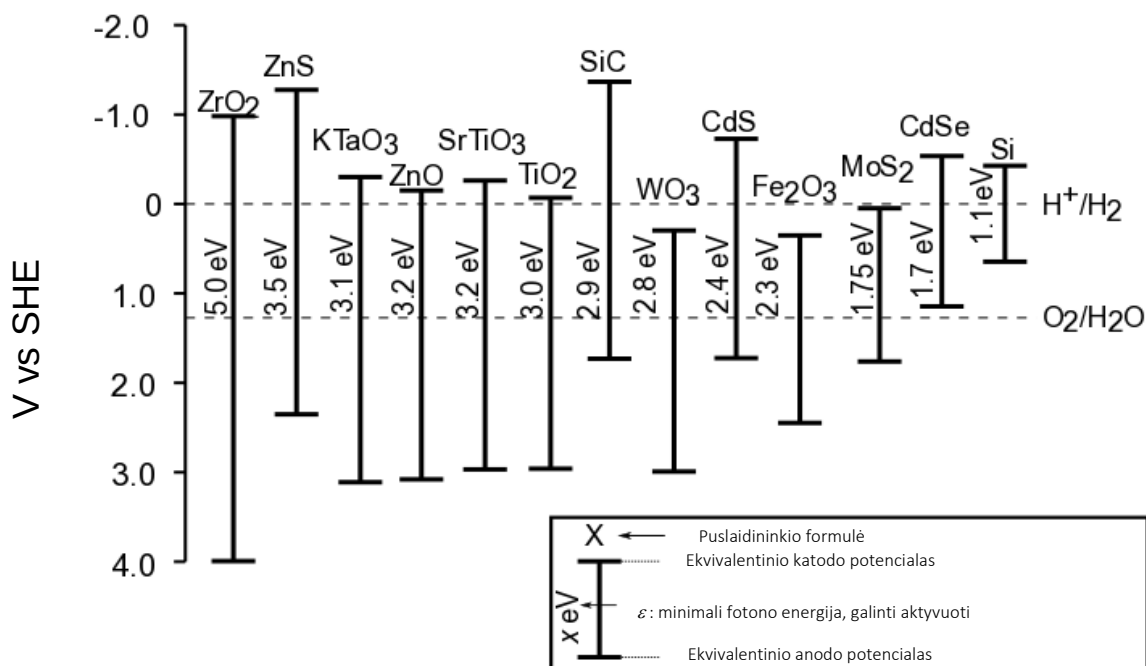
Energinis efektyvumas, kai naudojama Pt ir  $Fe_2O_3$ :

$\eta_{elec} =$  %

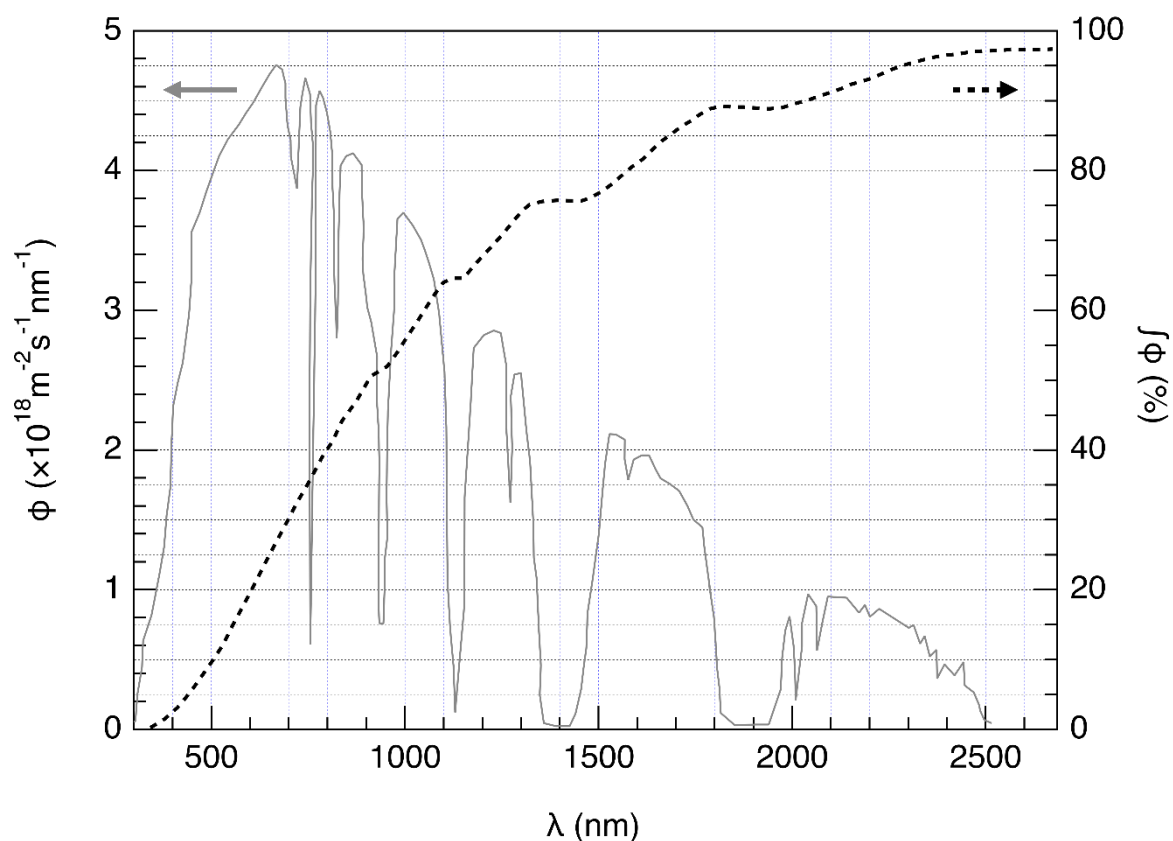
Efektyviausias anodas:

*Jei nepavyko apskaičiuoti  $\eta_{elec}$ , toliau naudokite  $\eta_{elec} = 75\%$*

Alternatyva elektrolizei yra tiesioginis fotokatalitinis skaidymas. Tokiu atveju naudojami puslaidininkiai, kurie sugeria šviesą ir aktyvuojasi.



2 pav. Skirtingų puslaidininkių aktyvinimo sąlygos ir ekvivalentiniai elektrodo potencialai. Brūkšninės linijos rodo vandens oksidacijos ir redukcijos potencialus. Žymėjimas SHE = Standard Hydrogen Electrode



3 pav. Kairioji ašis: Saulės fotonų srauto  $\phi$  spektrinis pasiskirstymas. Fotonų srautas rodo skaičių fotonų, patenkančių ant puslaidininkio skaičiuojant ploto vienetui per laiko vienetą. Dešinioji ašis ir brūkšninė linija yra suminis (kumuliatyvinis) fotonų srautas, t.y. fotonų srauto dalis, kurią sudaro visi didesnės energijos fotonai.

6. **Nustatykite** kokia saulės fotonų srauto dalis aktyvuoja šiuos puslaidininkius:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Si}$ . Aiškinyje **nurodykite** lygtis ir matavimo vienetus, kuriuos naudojate skaičiavimams.

Aiškinymas/skaičiavimas:



|  |
|--|
|  |
|--|

|                  | Apytikslė srauto dalis |
|------------------|------------------------|
| TiO <sub>2</sub> | %                      |
| CdS              | %                      |
| Si               | %                      |

Aktyvuojant puslaidininkį pakinta paviršiniai potencialai, tad puslaidininkį galima nagrinėti kaip du skirtingo potencialo elektrodus.

7. Naudodami 2 pav. duomenis **išrinkite** puslaidininkį/puslaidininkius, kurie aktyvuotoje būsenoje gali būti ir anodu, ir katodu skaidant vandenį. Pažymėkite, ką pasirinkote.

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

8. **Nurodykite** puslaidininkį, kuris veikdamas ir kaip katodas, ir kaip anodas, yra pats efektyviausias skaidant vandenį saulės šviesa.

|  |
|--|
|  |
|--|

Eksperimentuojant puslaidininkis buvo apšviečiamas imituota saulės šviesa, kurios galia  $P = 1.0 \text{ kW m}^{-2}$ .  $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , slėgis 1 atm. Fotoelektrodo paviršiaus plotas  $S = 16 \text{ mm}^2$ . Per 1 valandą išsiskyrė  $V = 0.37 \text{ cm}^3 \text{ H}_2(\text{g})$ .

9. **Apskaičiuokite** vykdyto tiesioginio vandens skaidymo proceso efektyvumą  $\eta_{\text{direct}}$ .

Skaičiavimas:

|  |
|--|
|  |
|--|

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

*Jei nepavyko apskaičiuoti  $\eta_{\text{direct}}$ , laikykite, kad  $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ .*

Palyginkime du skirtingus saulės energijos panaudojimo būdus vandeniliui gaminti: tiesioginį skaidymą, kai aktyvinamas puslaidininkis ir netiesioginį, kai fotoelementas gamina elektrą, kuri naudojama elektrolizei. Parduodamų fotoelementų vidutinis efektyvumas yra apytiksliai  $\eta_{\text{panels}} = 20\%$ .

10. **Palyginkite** energinį efektyvumą: tiesioginio būdo  $\eta_{\text{direct}}$  (apskaičiuoto ankstesnėje dalyje) ir netiesioginio  $\eta_{\text{indirect}}$ , kai netiesioginiam būdai elektrolizei naudojami  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ir Pt elektrodai. Pažymėkite išvadą.

Skaičiavimas:

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

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

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

| 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    |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |       |

## Užduotis T3: Apie sidabro chloridą

### Duomenys (298 K):

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

Komplekso susidarymo (patvarumo) konstanta  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ :  $\beta_n = 10^{7.2}$

Elektrodo potencialai vandenilio elektrodo atžvilgiu:

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

$\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$  potencialas jūros vandenyje:  $E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$

### A dalis: Istorinės citatos iš Louis Joseph Gay-Lussac chemijos pamokų

Kalbėdamas apie sidabro chloridą Louis Joseph Gay-Lussac (prancūzų chemikas ir fizikas, 1778–1850) yra pasakęs:

**A citata:** “Dabar aš kalbėsiu apie pieno baltumo medžiagą – sidabro chloridą. Ši medžiaga susidaro pilant druskos rūgštį į sidabro nitrato vandeninį tirpalą.”

**B citata:** “Ši druska beskonė, nes netirpi vandenyje.”

**C citata:** “Ši medžiaga netirpsta nei alkoholyje, nei rūgštyse, išskyrus druskos rūgštį. Koncentruotoje druskos rūgštyje ji gerai tirpi.”

**D citata:** “Sidabro chloridas labai gerai tirpsta vandeniniame amoniako tirpale.”

**E citata:** “Bet mes galime vėl gauti sidabro chloridą, jei į amoniakinį tirpalą pilsime rūgštį, kuri reaguoja su amoniaku.”

**F citata:** “Jei sūriam jūros vandeniui garinti panaudosite sidabrinį dubenį, gausite natrio chloridą, užterštą pieno baltumo kieta medžiaga.”

1. **A citata:** Užrašykite išlygintą  $\text{AgCl(s)}$  susidarymo reakcijos lygtį.

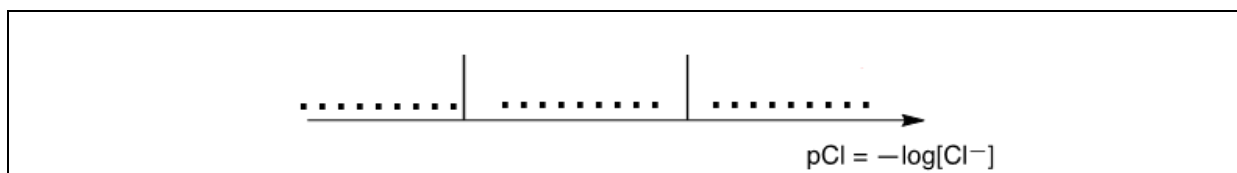
2. **B citata:** Apskaičiuokite  $\text{AgCl(s)}$  tirpumą s 298 K temperatūros vandenyje, išreikštą  $\text{mol L}^{-1}$ .

Skaičiavimas:

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

3. **C citata:** Kai tirpale yra didelė chlorido jonų koncentracija, iš sidabro chlorido susidaro kompleksas, kuriame jonai susijungę santykiu 1:2. Žemiau pateikta kokybinė schema, kurioje pCl

didėja iš kairės į dešinę. Į tuščius laukelius **įrašykite** formules jonų arba kietosios būsenos junginių, kurie dominuoja skirtingose pCl zonose (pačių skaitinių pCl verčių nereikia).



**D citata:** Įpylus amoniako susidaro kompleksas santykiu 1: $n$ .

4. **Parašykite** išlygintą reakcijos lygtį, rodančią  $[Ag(NH_3)_n]^+$  susidarymą iš AgCl. **Apskaičiuokite** šios reakcijos pusiausvyros konstantą.

Lygtis:

Skaičiavimai:

$$K =$$

*Jei nepavyko apskaičiuoti  $K$ , laikykite, kad  $K = 10^{-3}$*

5. 1 L vandens buvo 0.1 mol AgCl. Į indą papildomai buvo leidžiamas amoniakas tol, kol išnyko paskutinė AgCl kruopelė. Šiuo momentu  $[NH_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$ . **Apskaičiuokite** indeksą  $n$  komplekse  $[Ag(NH_3)_n]^+$ . Laikykite, kad tirpalo tūris dėl amoniako nepadidėjo.

Skaičiavimas:

$$n =$$

6. **Parašykite** išlygintą lygtį, kuri rodo, apie ką kalbama **E citatoje**.

7. Jūros vanduo yra šiek tiek bazinis ir prisotintas dideguonies. Tokiomis sąlygomis metalinis sidabras redukuoja dideguonies molekules. **Parašykite** išlygintą lygtį, rodančią kietosios medžiagos susidarymą, apie kurį kalbama **F citatoje**. Prie dideguonies turi būti koeficientas 1. **Apskaičiuokite** šios reakcijos pusiausvyros konstantą (298 K).

Lygtis:

Skaičiavimas:

$K =$

### B dalis: Mohr'o metodas

Mohr'o metodas skirtas  $\text{Cl}^-$  titravimui lašinant  $\text{Ag}^+$  tirpalą. Indikatoriumi naudojamas kalio chromatas. Titravimo pabaigą rodo spalvos pasikeitimas. Į  $V_0 = 20.00 \text{ mL}$  nežinomos koncentracijos natrio chlorido tirpalo įlašinti trys lašai ( $\sim 0.5 \text{ mL}$ )  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  tirpalo, kurio koncentracija  $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Titravimui naudotas  $0.050 \text{ mol/L}$  sidabro nitrato tirpalas. Tik pradėjus titruoti iš karto susidaro netirpi medžiaga **A**. Kai buvo sulašinta  $4.30 \text{ mL}$  sidabro nitrato ( $V_{\text{Ag}^+} = 4.30 \text{ mL}$ ), susidarė raudonos spalvos netirpi medžiaga **B**.

8. **Parašykite** išlygintas lygtis dviejų reakcijų, kurios vyko titruojant. **Apskaičiuokite** šių reakcijų pusiausvyros konstantas.

$K^\circ_1 =$

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

9. **Nurodykite**, kokios netirpios medžiagos susidarė titruojant.

**A** nuosėdos:

**B** nuosėdos:

10. **Apskaičiuokite** chlorido jonų koncentraciją  $C_{\text{Cl}^-}$  titruotame natrio chlorido tirpale.

Skaičiavimai:

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

*Jei nepavyko apskaičiuoti  $C_{\text{Cl}^-}$ , laikykite, kad  $= 0.010 \text{ mol L}^{-1}$ .*

11. **Apskaičiuokite** minimalų titravimui naudoto tirpalo tūrį  $V_{\text{Ag}^+}(\text{min})$  kurio reikia kad prasidėtų  $\text{AgCl(s)}$  nuosėdų susidarymas.

Skaičiavimas:

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

12. **Apskaičiuokite** kokia yra likutinė (residual) chlorido jonų koncentracija  $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$  tuo momentu, kai prasideda sidabro chromato nuosėdų susidarymas. **Pagriskite**, kad  $\text{CrO}_4^{2-}$  jonai yra geras indikatorius titravimo pabaigai nustatyti. Pagrindimas turi būti pateiktas matematiškai palyginant du skaičius.

Skaičiavimas:

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

$\text{CrO}_4^{2-}$  yra geras titravimo pabaigos indikatorius, nes:

| Problem  | Question | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8  | Total |
|----------|----------|---|---|---|---|---|---|---|----|-------|
| T4<br>7% | Points   | 6 | 9 | 8 | 5 | 6 | 2 | 2 | 12 | 50    |
|          | Score    |   |   |   |   |   |   |   |    |       |

### Užduotis T4: Nuo parako iki jodo atradimo

19 amžiaus prancūzų verslininkas B. Courtois pradėjo gaminti parakui reikalingą nitratą **A** ( $\mathbf{M_A}(\text{NO}_3)_m$ ). Anksčiau šis nitratas būdavo importuojamas iš Azijos. Verslininkas nitratą **A** gamino iš nitrato **B** ( $\mathbf{M_B}(\text{NO}_3)_n$ ) veikdamas jį iš dumblių gaunamu junginiu **C**. Tarp **B** ir **C** vyksta mainų reakcija.

1. **Nustatykite** nitratų **A** ir **B** formules. Žinoma, kad tai bevandenės šarminių arba šarminių žemių metalų ( $\mathbf{M_A}$  ir  $\mathbf{M_B}$ ) druskos. Viena iš nitratų yra ne daugiau kaip 1% (pagal masę) nemetalinių priemaišų. Kitame yra  $9 \pm 3\%$  (pagal masę) priemaišų. Metalų  $\mathbf{M_A}$  ir  $\mathbf{M_B}$  masės dalis aptartuose mėginiuose atitinkamai yra 38.4% ir 22.4%. Atsakymą **pagriskite** skaičiavimais.

**A:**

ir **B:**



Druska **A** gaminta taip. 262.2 g kietosios būsenos **C** suberta į tirpalą, kuriame buvo 442.8 g medžiagos **B**. Žinoma, kad **B** yra perteklius. Susidarė 190.0 g baltų nuosėdų **D**, kurios pašalintos filtruojant. Išgarinus filtratą gautas medžiagų mišinys **E**. Kaitinant **E** mišinį iki pastovios masės, susidarė tik nitritai  $\text{NO}_2^-$  ir išsiskyrė 60.48 L dideguonies dujų (matuota 0 °C ir 1 atm slėgyje; dideguonį galima laikyti idealiosiomis dujomis).

2. **Apskaičiuokite** mišinio **E** sudėtį masės %, jei žinoma, kad šis mišinys sudarytas tik iš **A** ir **B** medžiagų (be priemaišų), o medžiaga **C** buvo gryna bevandenė.

$w^0$     **A:**                 **B:**

3. Nustatykite C ir D formules ir parašykite išlygintą reakcijos lygtį tarp B ir C.

**C:**

ir **D:**

Reakcija tarp **B** ir **C**:

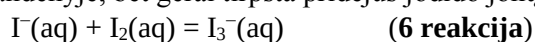
1811 dirbdamas su dumblių pelenais Courtois pastebėjo, kad dėl šių pelenų variniai indai susidėvi greičiau, nei įprasta. Kai jis tyrinėjo šį reiškinį, jo katinas įėjo į laboratoriją ir į dumblių pelenus išliejo koncentruotą sieros rūgštį. Staiga virš indo pakilo violetiniai garai (**1 reakcija**, sieros rūgštis čia yra oksidatorius). Taip buvo atrastas jodas ( $I_2$ )! Būtent jodas buvo vario korozijos priežastis (**2 reakcija**). Courtois atidarė gamyklą, kurioje gamino jodą. Gamykloje jis dumblius veikdavo chloru (**3 reakcija**).

Jodą galima išgauti ir kitais būdais, pavyzdžiui, naudojant tokius reagentų rinkinius: ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{H}^+$ ) (**4 reakcija**) ar ( $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{H}^+$ ) (**5 reakcija**).

4. **Parašykite** išlygintas lygtis reakcijų 1–5.

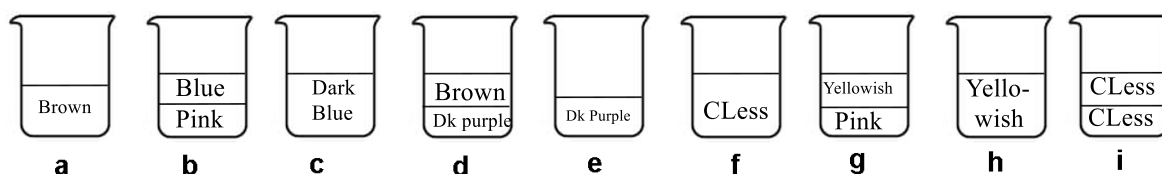
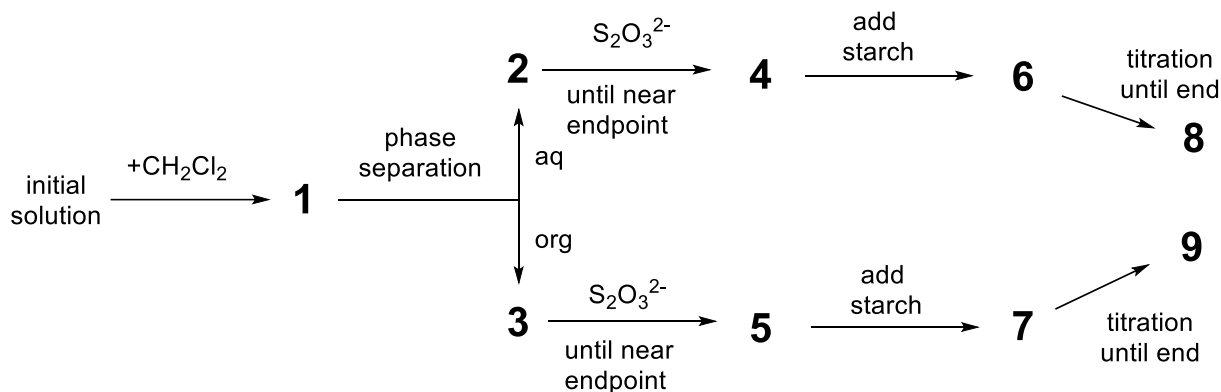
|   |
|---|
| 1 |
| 2 |
| 3 |
| 4 |
| 5 |

Jodas labai menkai tirpsta vandenyje, bet gerai tirpsta pridėjus jodido jonų:



(**6 reakcijos**) pusiausvyrą galima tirti ekstrahuojant  $\text{I}_2$  dichlormetanu.  $\text{I}^-$  ir  $\text{I}_3^-$  netirpsta organiniuose tirpikliuose, o  $\text{I}_2$  tirpsta. Išsektrahavus  $\text{I}_2$  koncentracija dichlormetane yra 15 kartų didesnė, nei vandenyje.

Atlikti tokie eksperimentai. Į 50.0 mL tirpalo, kuriame yra 0.1112 g kalio jodido, įdėti keli jodo kristaliukai. Ištirpus jodui įpilta 50.0 mL dichlormetano ir mišinys buvo stipriai purtomas. Po to leista atsiskirti fazėms. Atskyrus fazes kiekviena jų buvo titruojama natrio tiosulfato tirpalu, kurio koncentracija 14.9080 g 1.000 L tirpalo. Organinei fazei nutitruoti sunaudota 16.20 mL, o vandeninei 8.00 mL tiosulfato tirpalo. Indikatoriumi naudotas krakmolo tirpalas. Schemiškai procesą rodo:



CLess = coulourless Dk = dark

5. **Suporuokite** schemos etapų numerius su paveikslo raidėmis (kuris skaičius (1–9) kokių spalvų rinkinį (a–i) atitinka).

| Schemos etapas | Paveikslėlio raidė |
|----------------|--------------------|
| <b>1</b>       |                    |
| <b>2</b>       |                    |
| <b>3</b>       |                    |
| <b>4</b>       |                    |
| <b>5</b>       |                    |
| <b>6</b>       |                    |
| <b>7</b>       |                    |
| <b>8</b>       |                    |
| <b>9</b>       |                    |

6. **Parašykite** išlygintas lygtis dviejų reakcijų, kurios vyksta natrio tiosulfatui reaguojant su vandeniniame tirpale esančiomis jodo turinčiomis dalelėmis.

7. **Apskaičiuokite** masę jodo, sunaudoto gaminant pradinį tirpalą.

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

g

8. Apskaičiuokite 6 reakcijos pusiausvyros konstantą  $K^\circ$ .

$K^\circ =$

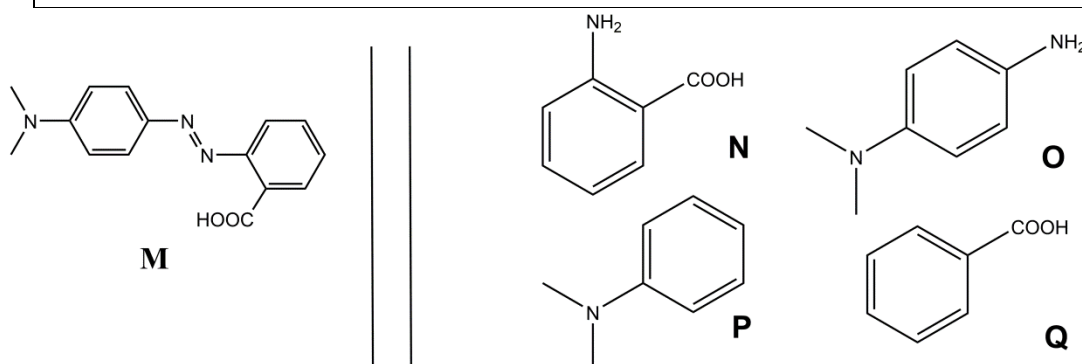
| Problem | Question | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Total |
|---------|----------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|-------|
| T5      | Points   | 3 | 4 | 4 | 2 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 | 2  | 2  | 2  | 41    |
| 8%      | Score    |   |   |   |   |   |   |   |   |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

## Užduotis T5: Azobenzeno – $\beta$ -ciklodekstrino kompleksai nanomašinoms konstruoti

Nanomašinos yra molekulių molekulių komponentų rinkinys, kuris gavęs energijos gali atlikti nanolygmens judesius. Tokie dariniai gali būti panaudoti vaisto transportavimui į tiksliai reikiamą vietą. Nanomašinų konstravimui galima panaudoti azojunginių ( $R-N=N-R'$ ) izomerizaciją, vykstančią apšvietus.

1. **Pavaizduokite** azobenzeno ( $H_5C_6-N=N-C_6H_5$ ) stereoizomerus. Kiekvienoje schemoje **nubrėžkite** liniją tarp dviejų tolimiausių anglies atomų. **Palyginkite** šiuos du atstumus ( $d_{trans}$  ir  $d_{cis}$ ) įrašydami atitinkamą matematinį ženklą.

|              |              |            |
|--------------|--------------|------------|
|              |              |            |
|              | <i>trans</i> | <i>cis</i> |
| Palyginimas: | $d_{trans}$  | $d_{cis}$  |



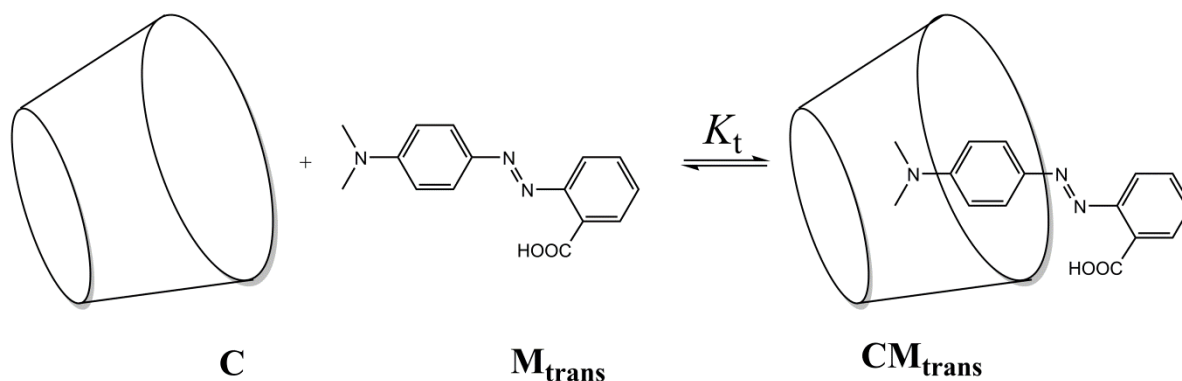
1 pav. – Galimi junginiai medžiagai **M** susintetinti.

2. **M** galima susintetinti dviem žingsniais iš kai kurių 1 paveiksle parodytų medžiagų. **Išrinkite** iš paveiksle pateiktų (**N – Q**) medžiagų tas, kurios tinka medžiagai **M** regioselektyviai susintetinti. Pirmoje sintezės stadijoje naudojamas šaltoje druskos rūgštyje ištirpintas natrio nitritas ( $NaNO_2$ ).

Reagentai: \_\_\_\_\_ ir \_\_\_\_\_

### Asociacijos konstantos $K_t$ nustatymas

$\beta$ -ciklodekstrinas (**C**, 2 pav.) yra gliukozės ciklinis heptameras. Reaguodamas su azojunginiais jis gali sudaryti įsiterpimo kompleksus. Užduotys 3-6 skirtos spektroskopiniam nustatymui asociacijos konstantos  $K_t$ , apibūdinančios įsiterpimo komplekso  $CM_{trans}$  susidarymą, kaip parodyta 2 pav.



2 pav.  $CM_{trans}$  įsiterpimo komplekso susidarymas.

Maišant pradinis tirpalus buvo pagaminta serija tirpalų, kuriuose pradinė  $[M_{trans}]_0$  koncentracija yra vienoda, o pradinė  $[C]_0$  koncentracija yra keičiama. Pagaminus tirpalą buvo matuojama, kaip laikui bėgant kinta sugerties skirtumas  $\Delta A$  tarp šio tirpalo ir gryno  $M_{trans}$  tirpalo.  $CM_{trans}$  ir  $M_{trans}$  moliniai sugerties koeficientai žymimi atitinkamai  $\varepsilon_{CMtrans}$  ir  $\varepsilon_{Mtrans}$ , spindulio nueinamas kelias kiuvetėje žymimas  $L$ . **C** sugerties koeficientas  $\varepsilon_C$  yra nykstamai mažas ir ignoruojamas.

3. **Irodykite**, kad  $\Delta A = \alpha \cdot [CM_{trans}]$  bei **išreikškite**  $\alpha$  kaip žinomų konstantų funkciją.

Įrodymas:

$$\alpha =$$

4. **Irodykite**, kad kai  $\mathbf{M}_{\text{trans}}$  atžvilgiu  $\mathbf{C}$  yra didelis perteklius (t.y.  $[\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0$ ),  $\mathbf{C}$  koncentracija gali būti laikoma pastovia,  $[\mathbf{C}] \approx [\mathbf{C}]_0$ .

Irodymas:

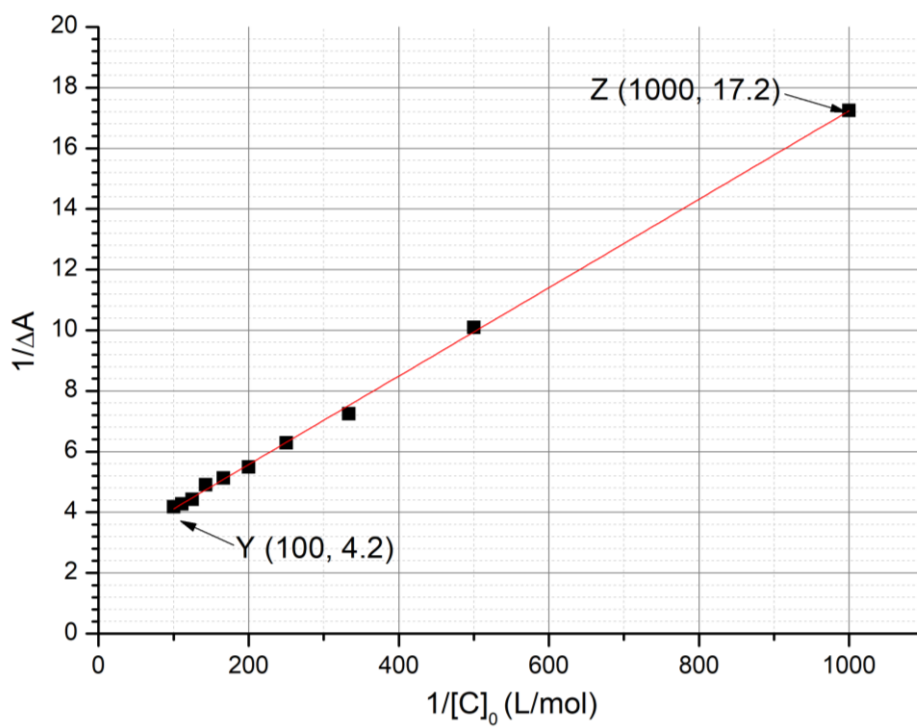
5. **Irodykite**, kad kai  $\mathbf{M}_{\text{trans}}$  atžvilgiu  $\mathbf{C}$  yra didelis perteklius (t.y.  $[\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M}_{\text{trans}}]_0$ ),  $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [\mathbf{C}]_0}{1 + K_t \cdot [\mathbf{C}]_0}$  ir **išreikškite**  $\beta$  kaip funkciją žinomų konstantų(os) ir koncentracijų(os).

Irodymas:

$$\beta =$$



6. Naudodamiesi 3 pav. eksperimentine kreive nustatykite  $K_t$ .



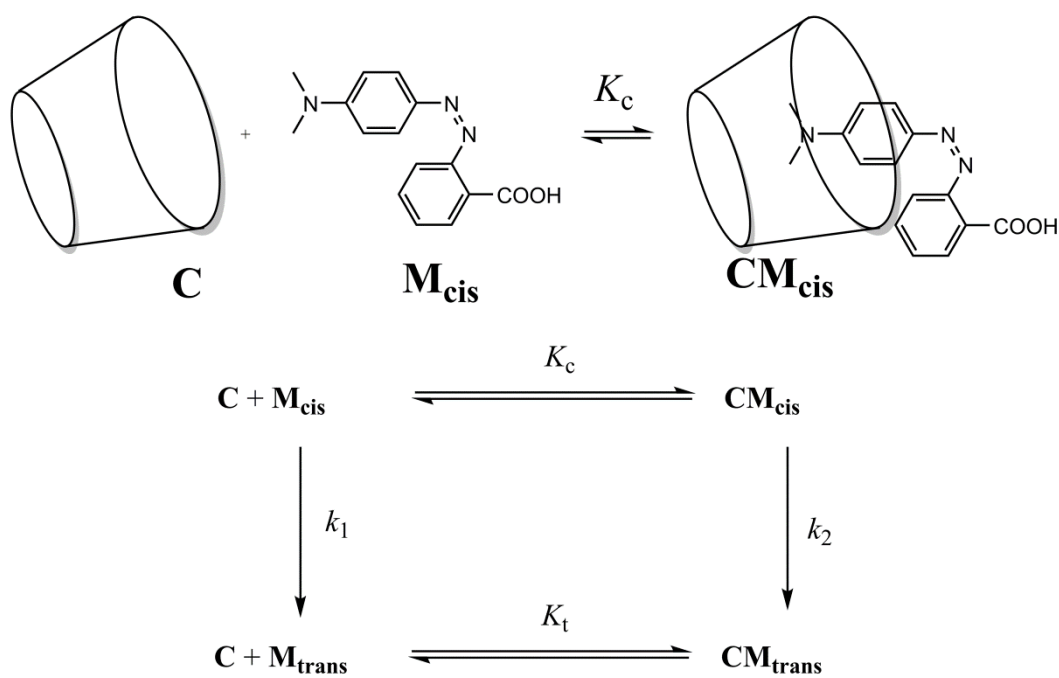
3 pav.  $1/\Delta A$  priklausomybė nuo  $1/[C]_0$ .

Skaičiavimai:

$$K_t =$$

**Asociacijos konstantos  $K_c$  nustatymas**

7-9 užduotyse nagrinėsime kinetinį tyrimą, atliktą nustatant asociacijos konstantą  $K_c$ , apibūdinančią įsiterpimo komplekso  $\mathbf{CM}_{cis}$  susidarymą reaguojant  $\mathbf{M}_{cis}$ . Vien tik  $\mathbf{M}_{trans}$  turintis mėginys apšviečiamas ir taip pagaminamas žinomas kiekis  $\mathbf{M}_{cis}$  kurio koncentracija  $[\mathbf{M}_{cis}]_0$ . Po to  $\mathbf{M}_{cis}$  (laisvas, arba esantis įsiterpimo komplekse) termiškai izomerizuojasi į  $\mathbf{M}_{trans}$ . Jei nėra  $\mathbf{C}$ , izomerizacija vyksta pagal pirmojo laipsnio kinetiką su greičio konstanta  $k_1$ . Abiejų kompleksų susidarymo reakcijos pusiausvyra nusistovi greičiau, nei vyksta izomerizacijos procesas. Eksperimento schema parodyta 4 pav.



$\mathbf{M}_{cis}$  (laisvo ir esančio komplekse) sunaudojimo reakcijos greitis  $r$  yra:

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

Eksperimentiškai nustatyta, kad  $r$  atitinka pseudopirmojo laipsnio kinetiką su tariamąją greičio konstanta  $k_{obs}$ :

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

7. **Irodykite**, kad  $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[\mathbf{C}]}{1 + K_c[\mathbf{C}]}$  ir **išreikškite**  $\gamma$  ir  $\delta$  kaip žinomų konstantų(os) funkcijas.

Irodymas:

$$\gamma =$$

ir

$$\delta =$$

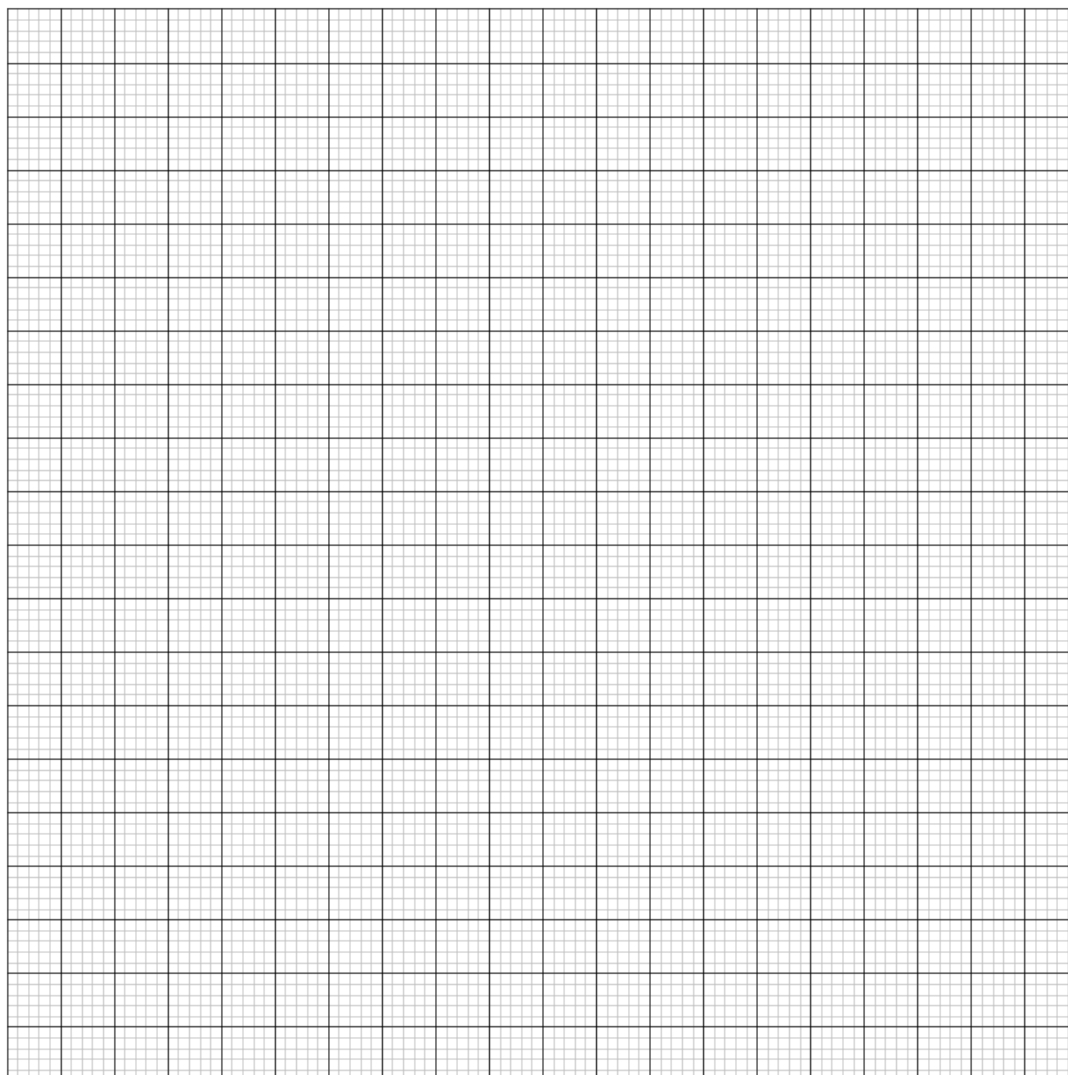
8. **Pasirinkite**, kuriomis sąlygomis pusėjimo trukmė  $t_{1/2}$ , atitinkanti konstantą  $k_{\text{obs}}$  gali būti išreikšta  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\text{C}]_0)$  jei  $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$ . Matematiškai **pagrįskite** savo atsakymą.

- ☐ Kai ciklodekstrine esantis  $\text{M}_{\text{cis}}$  izomerizuojasi labai lėtai  
☐ Kai laisvas  $\text{M}_{\text{cis}}$  izomerizuojasi labai lėtai  
☐ Kai  $\text{CM}_{\text{cis}}$  yra labai stabilus  
☐ Kai  $\text{CM}_{\text{trans}}$  yra labai stabilus

Pagrindimas:

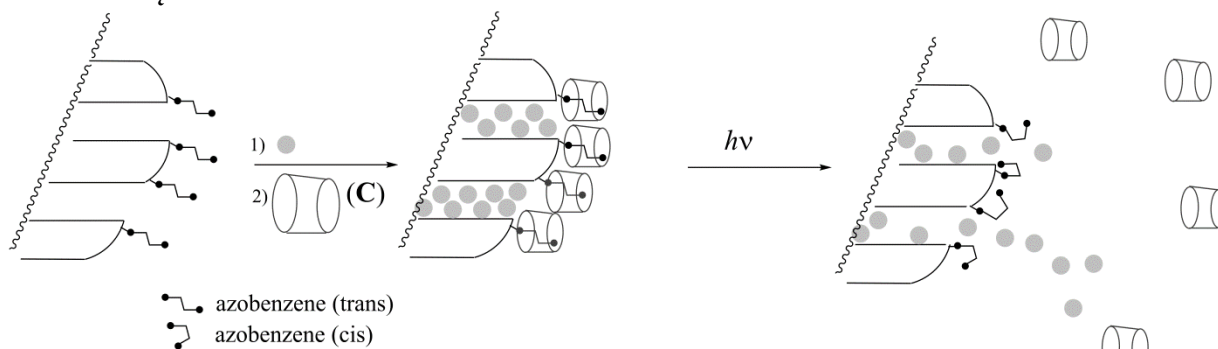
9. Tardami, kad galioja 8 dalies sąlyga(os), **nustatykite**  $K_c$ . Taikykite tiesinės regresijos metodą ir žemiau pateikiamus duomenis. Naudokitės skaičiuotuvu arba brėžkite grafiką.

| $[\text{C}]_0$ (mol L <sup>-1</sup> ) | $t_{1/2}$ (s) | $[\text{C}]_0$ (mol L <sup>-1</sup> ) | $t_{1/2}$ (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          |



Tiesinės regresijos lygtis:

$$K_c =$$

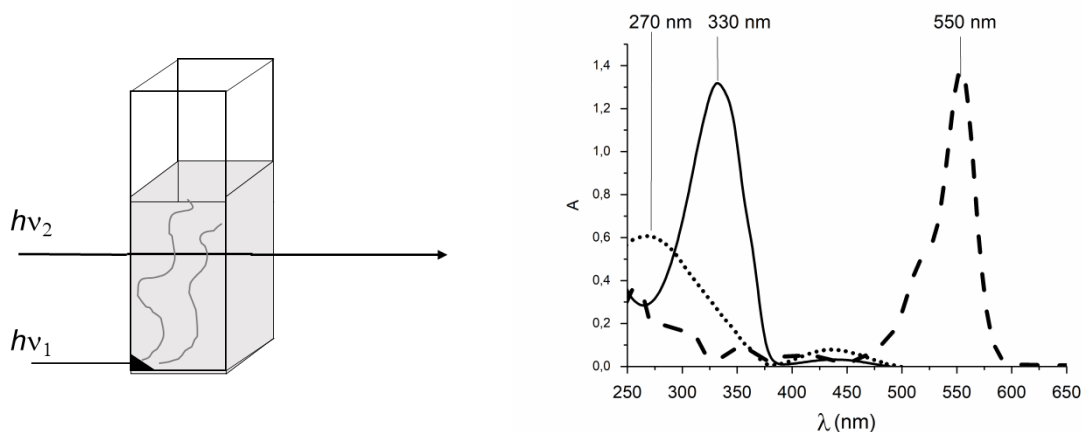
**Nanomašinų kūrimas**

Kitas azobenzeno darinys (kurio  $K_c \ll K_t$ ), pradžioje buvo *trans* formos. Jis kovalentiškai „prikabintas“ prie silikagelio (5 pav.). Silikagelio poros užpildytos dažo molekulėmis (rodaminu B, 5 pav. pažymėtos pilkais apskritimais). Pridėjus C susidaro įsiterpimo kompleksas. Šis kompleksas „uždaro“ poras ir neleidžia dažo molekulėms išeiti iš porų.

10. **Pasirinkite** tinkamiausią sąlygą (tik vienas teisingas pasirinkimas), kuriai esant poros pradžioje bus uždarytos (kai yra C), o apšvietus dažo molekulės bus išlaisvintos.

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

Dažais pripildyti azobenzeno-silikagelio milteliai buvo suberti į kiuvetės kampą (6 pav.) taip, kad nepatektų į tirpalą. Apšvietus miltelius  $\lambda_1$  bangos ilgio šviesas „įjungiamas“ dažo paleidimas iš porų. Dažų atsiradimas tirpale stebimas spektroskopu matuojant  $\lambda_2$  bangos ilgio sugertį.



11. **Nurodykite**  $\lambda_1$ .

$\lambda_1 =$  nm

12. **Nurodykite**  $\lambda_2$ .

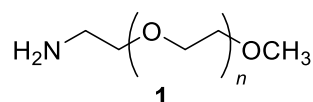
|                  |
|------------------|
| $\lambda_2 =$ nm |
|------------------|

| Problem  | Question | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6 | 7 | 8 | 9 | Total |
|----------|----------|---|---|---|---|----|---|---|---|---|-------|
| T6<br>8% | Points   | 4 | 4 | 5 | 3 | 10 | 2 | 9 | 6 | 5 | 48    |
|          | Score    |   |   |   |   |    |   |   |   |   |       |

## Užduotis T6: Patyrinėkite blokinį kopolimerą

Chemiškai sujungiant kelis skirtingų polimerų gabalus (blokus) gaunami blokiniai kopolimerai, kurie dažnai pasižymi įdomiomis saviorganizacinėmis savybėmis. Šioje užduotyje tyrinėsite būtent tokios makromolekulės sintezę ir nagrinėsite jos savybes.

### Pirmasis blokas



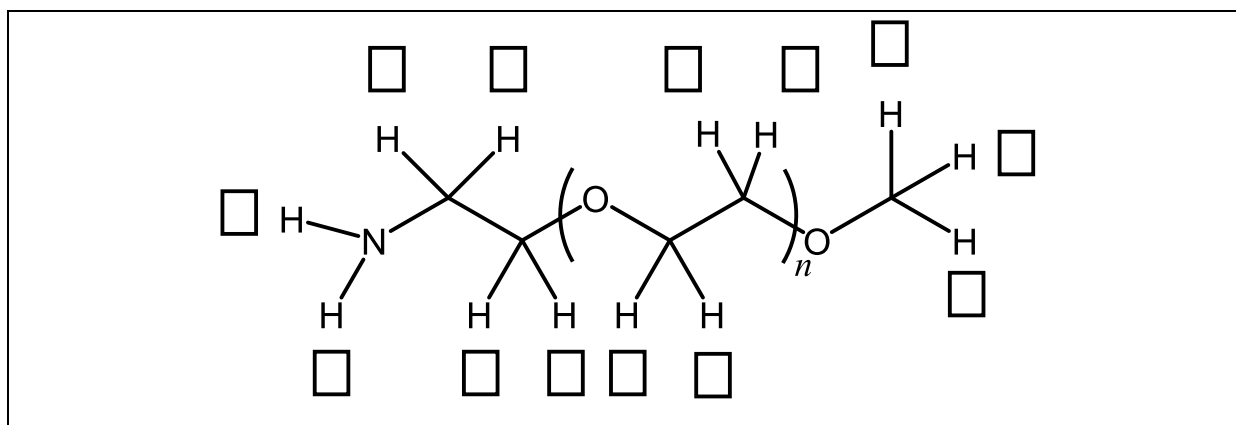
Šioje pirmojoje dalyje nagrinėsite vandenyje tirpų homopolimerą **1** ( $\alpha$ -metoksi- $\omega$ -aminopoli(etilenglikolį)).

Junginio **1**  $^1\text{H}$  BMR spektre ( $\text{DMSO}-d_6$ ,  $60^\circ\text{C}$ , 500 MHz) stebimi šie signalai:

| Žymuo | $\delta$ (ppm) | Signalų užimamas plotas |
|-------|----------------|-------------------------|
| a     | 2.7*           | 0.6                     |
| b     | 3.3            | 0.9                     |
| c     | 3.4            | 0.6                     |
| d     | $\sim 3.5$     | 133.7                   |

1 lentelė, \*į mėginį įpylus  $\text{D}_2\text{O}$ , signalas ties 2.7 ppm išnyksta.

- Pateiktoje molekulėje šalia konkrečių vandenilio atomų surašykite raideles juos atitinkančių  $^1\text{H}$  BMR signalų (a, b, c, d).



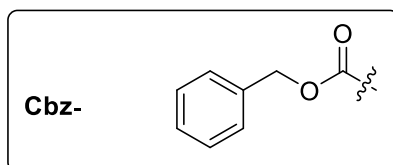
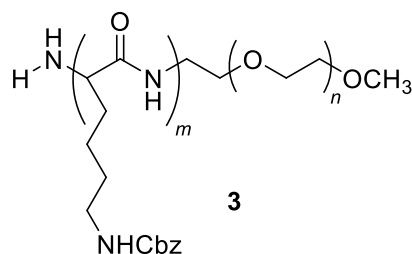
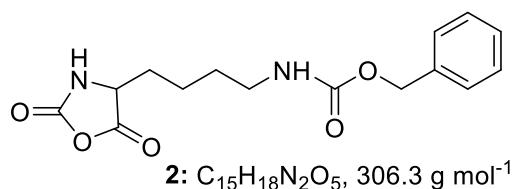
- Užrašykite matematinę išraišką, kaip vidutinis polimerizacijos laipsnis  $n$  priklauso nuo BMR signalo užimamo ploto  $A_{\text{OCH}_2\text{H}_4}$ , priklausančio pasikartojančiai grandžiai ir BMR signalo užimamo ploto  $A_{\text{OCH}_3}$ , priklausančio gale esančiai metilgrupei. Apskaičiuokite  $n$ .

$$n =$$

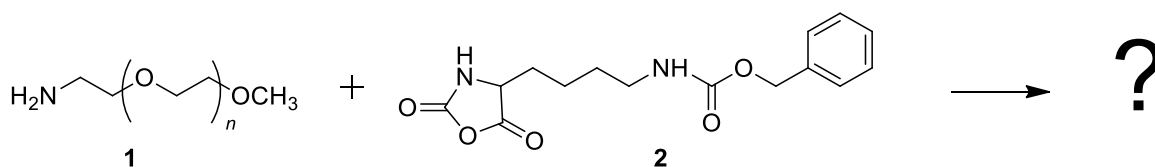
*Jei nepavyko apskaičiuoti  $n$ , toliau užduotyje naudokite  $n = 100$*

### Dviblokis kopolimeras

Kopolimero antrasis blokas gaunamas junginiui **1** reaguojant su junginiu **2** ( $\epsilon$ -(benziloksikarbonil)-lizino *N*-karboksianhidridu). Susidaro blokinis kopolimeras **3**.



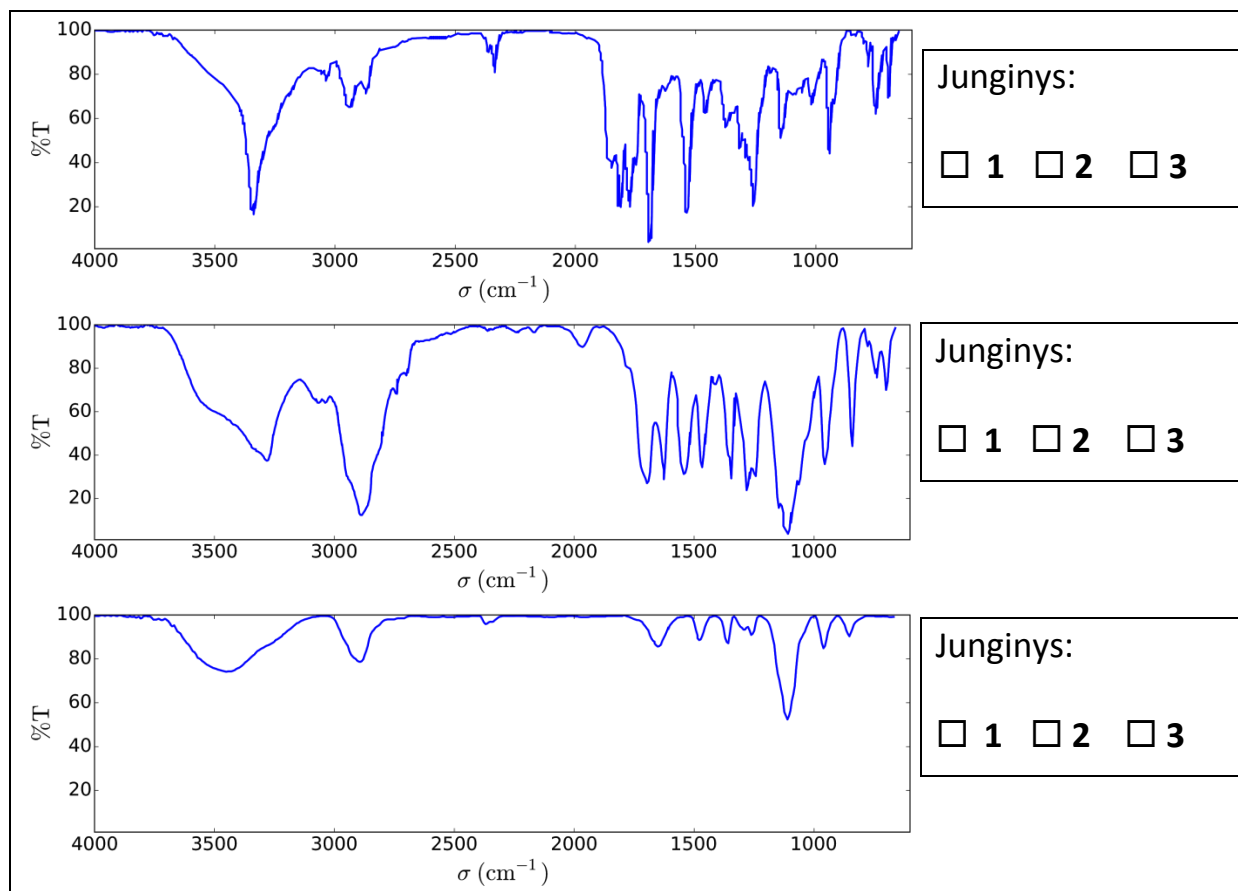
3. Junginiui **1** atakuojant junginį **2**, pačioje pirmoje mechanizmo stadijoje susidaro tarpinė dalelė. **Pavaizduokite** jos struktūrinę formulę. Tolimesniame reakcijos mechanizmo žingsnyje išsiskiria dujinė molekulė **G**. **Pavaizduokite** jos struktūrinę formulę.



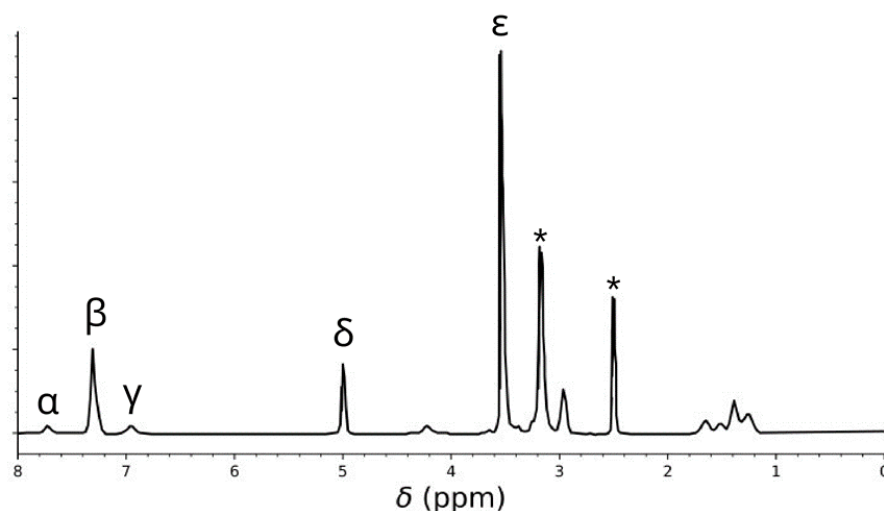
**G:**



4. Buvo užrašyti visų trijų junginių IR spektrai. **Priskirkite** šiuos tris IR spektrus konkreitiems junginiams **1, 2 ir 3**.



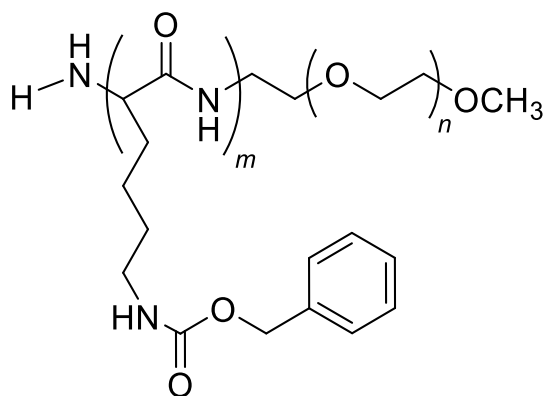
5. Kopolimero **3**  $^1\text{H}$  BMR spektras (DMSO- $d_6$ , 60 °C, 500 MHz) pateiktas 1 paveiksle. Konkrečių signalų užimamas plotas pateiktas 2 lentelėje. Pasinaudodami keliais ar visais BMR signalais **apskaičiuokite** vidutinę skaitinę molinę masę  $M_n$ . Pasinaudokite antrajame klausime gauta  $n$  reikšme. Atsakymų laukelyje pateiktoje struktūroje **apibraukite** atomų grupę(-es), kurią(-ias) panaudojote skaičiavimams ir **priskirkite** tai(-oms) grupei(-ėms) atitinkamas spektro signalų raideles ( $\alpha$ ,  $\beta$ ...).



1 pav. – signalai pažymėti \* priklauso tirpikliui ir vandeniui.

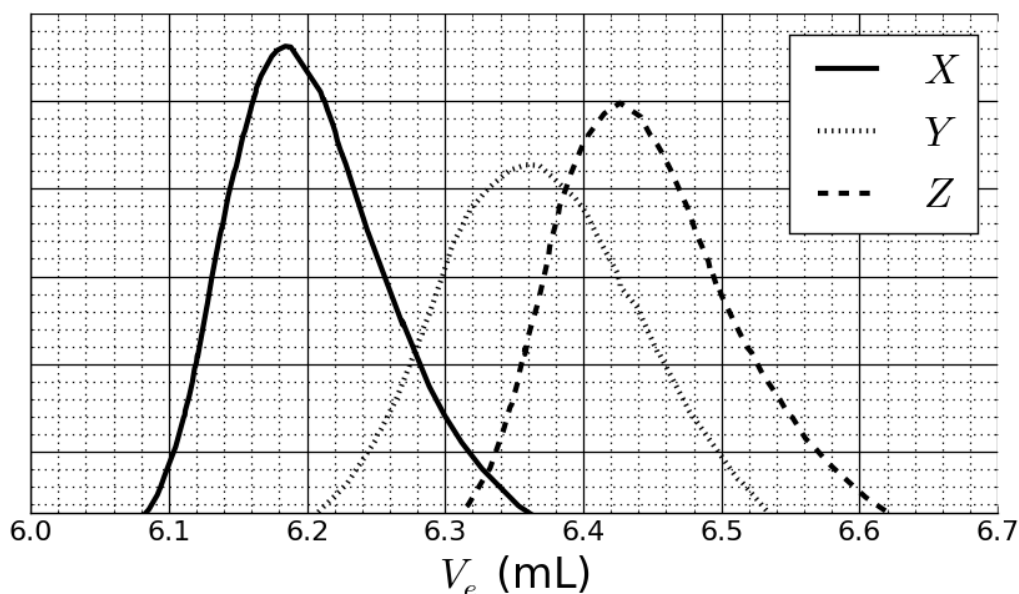
2 lentelė

| Signalas   | Plotas |
|------------|--------|
| $\alpha$   | 22.4   |
| $\beta$    | 119    |
| $\gamma$   | 23.8   |
| $\delta$   | 47.6   |
| $\epsilon$ | 622    |



$M_n =$  kg mol<sup>-1</sup>  
Atsakyme rašykite du skaičius po kablelio.

Junginiui **1** 40 °C temperatūroje reaguojant su junginiu **2** priklausomai nuo reakcijos laiko susidarė skirtingi kopolimerai: **3a** po 20 h, **3b** po 25 h ir **3c** po 30 h. SEC (angl. size-exclusion chromatography) chromatografijos metu gauti rezultatai pateikti 2 paveiksle.



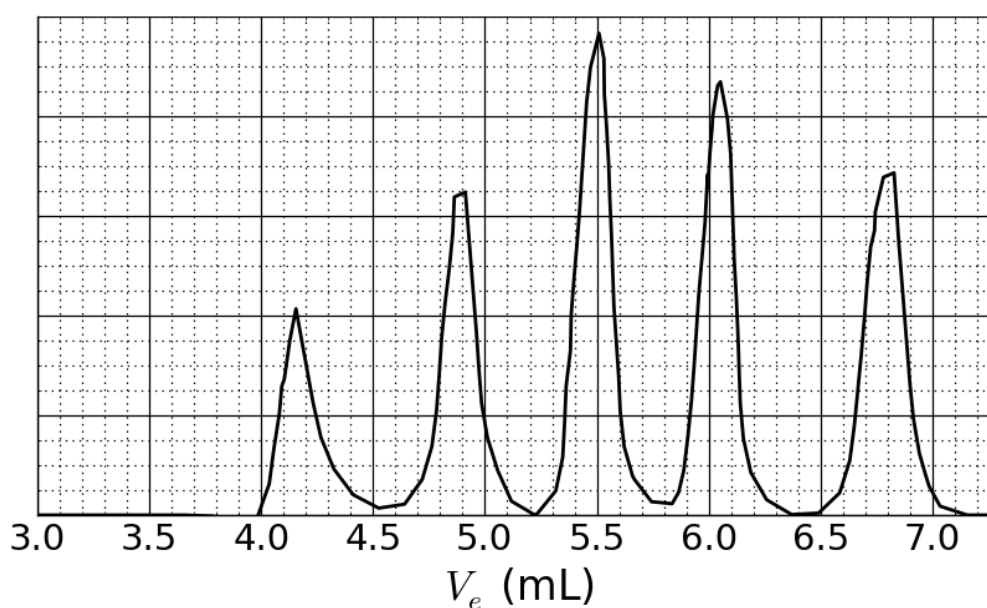
2 paveikslas – junginių **3a**, **3b** ir **3c** chromatogramos,  $V_e$  – išėjimo tūris (angl. elution volume).

6. **Priskirkite** 2 paveiksle matomas smailes konkreitiems kopolimerams **3a**, **3b** ir **3c**.

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

Žinomų masių (3, 30, 130, 700 ir 7000 kg mol<sup>-1</sup>) polimerų mišinys buvo analogiškai išanalizuotas panaudojant SEC norint gauti kalibracinę chromatogramą (3 pav.).

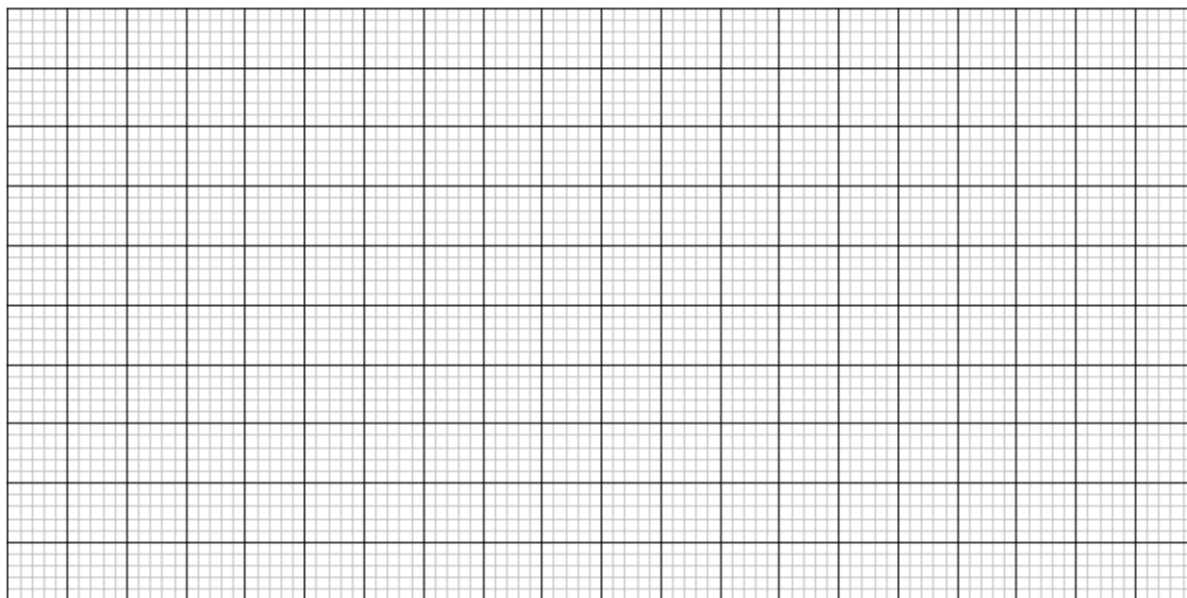
Yra tiesinė priklausomybė tarp molinės masės logaritmo ir išėjimo tūrio  $V_e$  (angl. elution volume).



3 pav. – žinomo polimerų mišinio SEC chromatograma.

7. Remiantis 2 ir 3 pav. pateiktomis SEC kreivėmis **nustatykite** kreivę X atitinkančio polimero išėjimo tūrį  $V_e$  ir remiantis juo **apskaičiuokite** antrojo bloko polimerizacijos laipsnį  $m$ . Detaliai nurodykite skaičiavimus; galite piešti grafiką arba išskaičiuoti matematiškai.

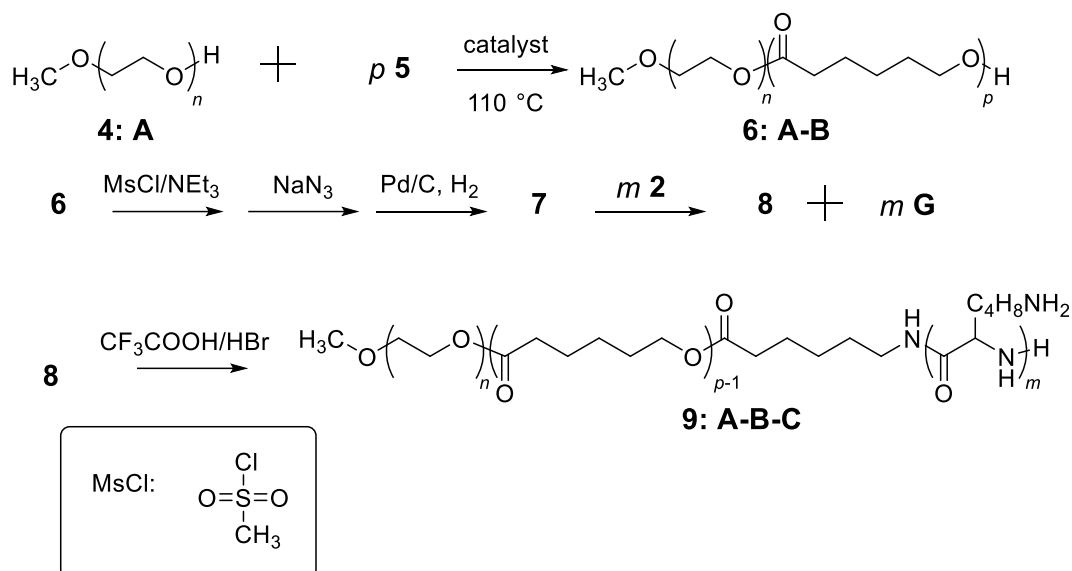
$V_e =$  mL



$m =$

## Triblokis kopolimeras

Panaudojus monomerą **5** galima įterpti dar vieną vidurinį bloką **B** ir susintetinti triblokį kopolimerą **9**. Šis kopolimeras gali būti pritaikomas biologiniams tikslams: pvz. micelių formavimesi.



8. Pavaizduokite junginių **5**, **7**, **8** struktūrines formules.

**5** (reakcijos metus nesusidaro jokių kitų produktų išskyrus **6:A-B**)

**7** (šiam junginiui dalyvaujant sekančioje reakcijoje išsiskiria dujos)

**8**

9. Amfifiliniai blokiniai kopolimerai (tokie kaip **9: A-B-C**) vandenyje ( $\text{pH} = 7$ ) suformuoja mices, todėl gali būti panaudojami medicinoje kaip vaistų pernešėjai. **Pažymėkite**, kokia savybe pasižymi kiekvienas blokas. Panaudodami 4 polimerines grandines schematiškai **pavaizduokite** susidarančią micelę.

|           |                                       |                                       |
|-----------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>A:</b> | <input type="checkbox"/> hidrofobinis | <input type="checkbox"/> hidrofilinis |
| <b>B:</b> | <input type="checkbox"/> hidrofobinis | <input type="checkbox"/> hidrofilinis |
| <b>C:</b> | <input type="checkbox"/> hidrofobinis | <input type="checkbox"/> hidrofilinis |

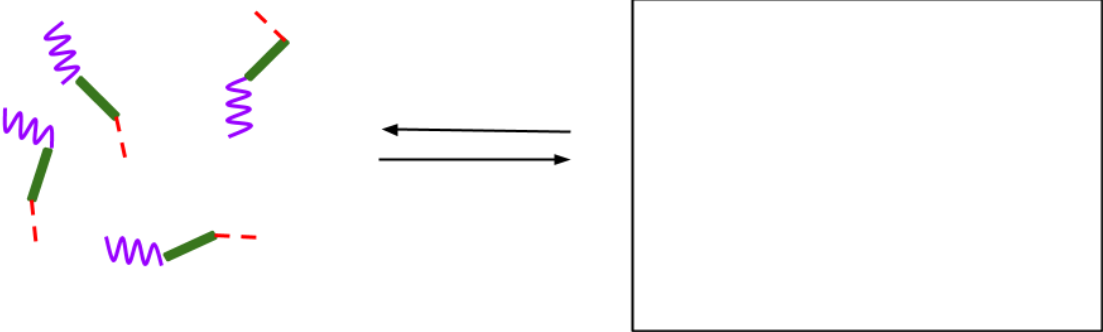
  

**A** 

**B** 

**C** 

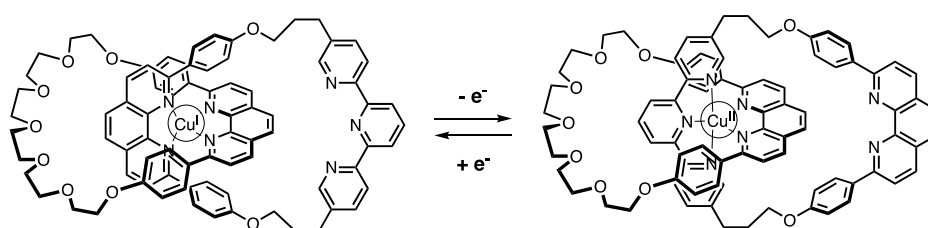
  



## Užduotis T7: Kas miegojo per olimpiados atidarymą?

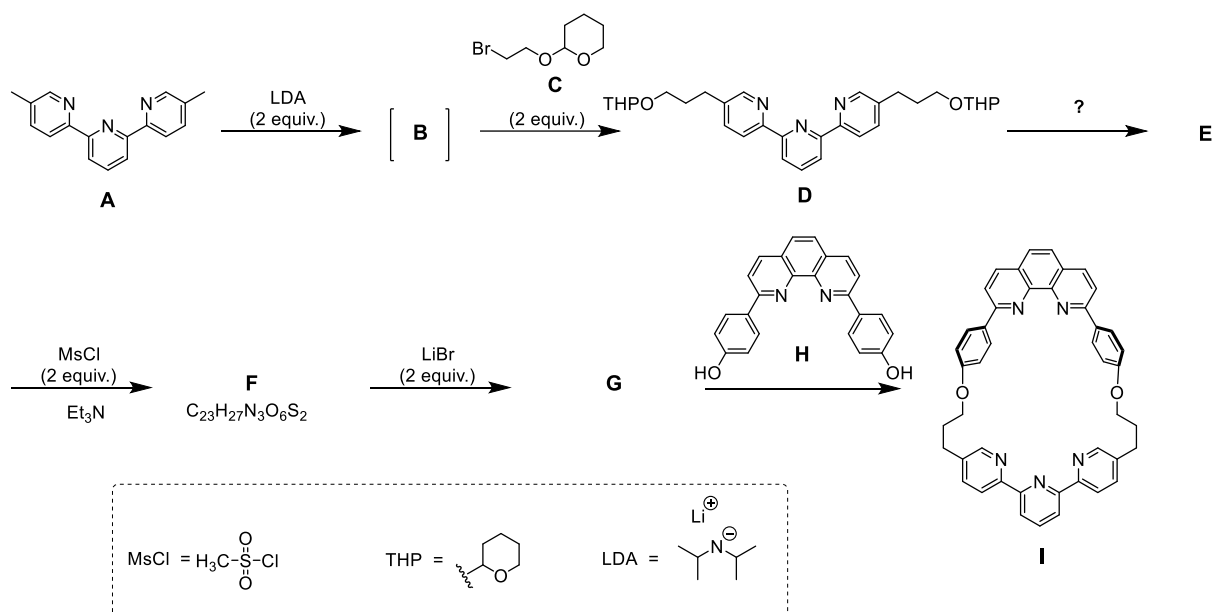
| Problem  | Question | 1 | 2  | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | Total |
|----------|----------|---|----|---|---|---|---|---|---|---|----|----|-------|
| T7<br>6% | Points   | 4 | 12 | 2 | 2 | 2 | 5 | 5 | 8 | 4 | 5  | 5  | 54    |
|          | Score    |   |    |   |   |   |   |   |   |   |   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

2016 metais Nobelio chemijos premiją gavo J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart ir B. L. Feringa "už molekulinę mašinų idėjų ir susintetinimą". Tipinis [2]katenano pavyzdys yra molekulė, sudaryta iš dviejų tarpusavyje susikabinusių žiedų (makrociklų). Pirmojo makrociklo grandinėje yra vienas fenantrolino (bidentatinis) ligandas, o antrojo makrociklo grandinėje yra du ligandai: fenantrolino ir terpiridino (tridentatinis) ligandas. Vario jonas koordinaciniais ryšiais susijungęs su vienu ligandu iš kiekvieno makrociklo. Priklausomai nuo vario oksidacijos laipsnio (+I arba +II) yra dvi galimos komplekso konfigūracijos (1 pav.).



1 pav. – dvi stabiliausios [2]katenano konfigūracijos.

Makrociklo sintezės schema pateikta žemiau:



1. **Pavaizduokite** junginio **B** struktūrinę formulę.

**B**

2. **Pavaizduokite** junginių **E**, **F** ir **G** struktūrines formules.

**E**

**F**

**G**

3. Kuri(-ios) iš žemiau pateiktų reakcijos sąlygų leistų iš junginio **D** gauti junginį **E**. **Pažymėkite:**

- ☐  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- ☐  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- ☐  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$
- ☐  $\text{H}_2$ ,  $\text{Pd/C}$ , THF

4. Šiuo atveju  $\text{MsCl}$  yra naudojamas, kad būtų gauta:

- ☐ gerai nueinanti grupė
- ☐ apsauginė grupė
- ☐ deaktyvuojanti grupė
- ☐ nukreipianti grupė

5. Junginiui **F** acetone reaguojant su  $\text{LiBr}$  gaunamas junginys **G**. Ši reakcija yra:

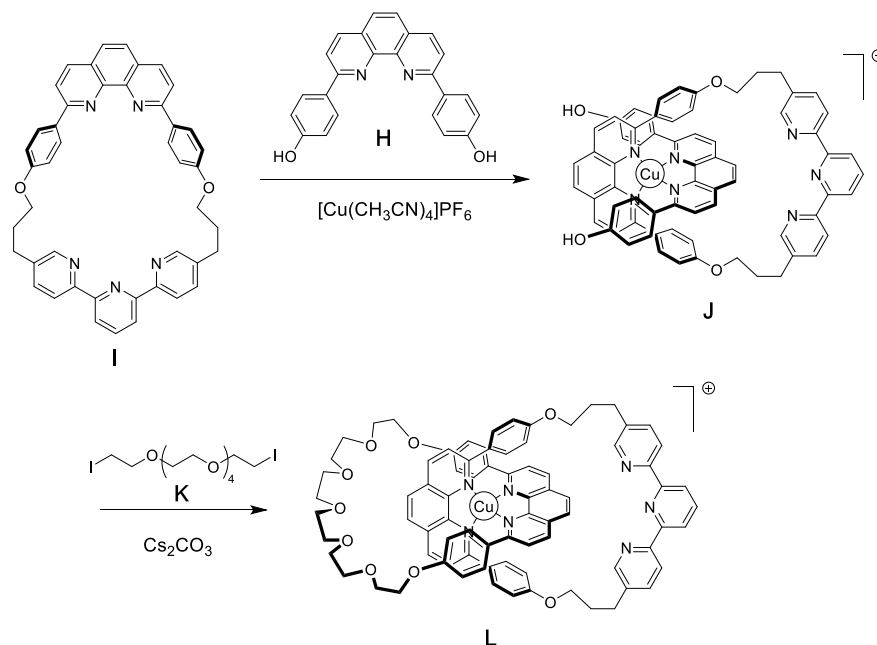
- ☐ elektrofilinis aromatinis pakeitimas
- ☐ nukleofilinis aromatinis pakeitimas
- ☐  $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐  $\text{S}_{\text{N}}2$



6. **Pavaizduokite** reakcijos  $F \rightarrow G$  greitį limituojančio žingsnio pereinamąją būseną, piešinyje turi aiškiai matytis 3D geometrija. Vaizduokite tik vieną reakcijos centrą. Ilgąją anglies atomų grandinę galite žymėti R raide.

Pereinamoji būseną:

[2]katenanas **L** sintetinamas sudarant vario kompleksą:



7. **Užrašykite** vario atomo Cu(0) nesužadintos būsenos pilną elektroninę konfigūraciją. Nurodykite vario oksidacijos laipsnį komplekse **J** ir užrašykite komplekso **J** susidaryme dalyvaujančio laisvojo vario jono pilną elektroninę konfigūraciją.

Cu(0) elektroninė konfigūracija:

Cu oksidacijos laipsnis komplekse **J**:

Komplekso **J** susidaryme dalyvaujančio Cu elektroninė konfigūracija:

8. **Pažymėkite**, kokia yra geometrija aplink vario joną junginyje **L**. Laikydami, jog ligandų geometrija aplink vario joną atitinka idealų atvejį, remdamiesi kristalinio lauko teorija nupieškite d orbitalių energijos diagramą. Užpildykite šią diagramą. Nurodykite maksimalų įmanomą suminį sukinį (S) šiam kompleksui.

Geometrija aplink vario joną junginyje **L**:

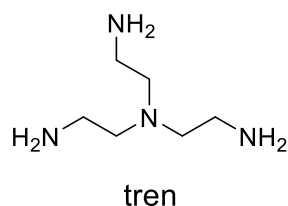
- ☐ oktaedrinė  
☐ Tetraedrinė  
☐ plokščia kvadratinė  
☐ Trigonalinė bipiramidė

Užpildyta d orbitalių energijos diagrama:

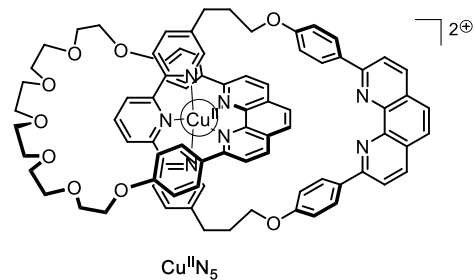
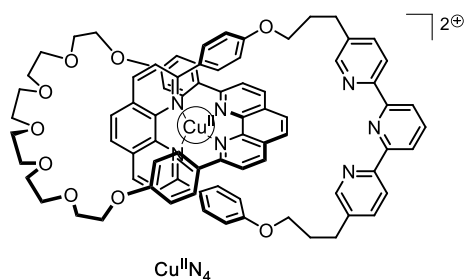
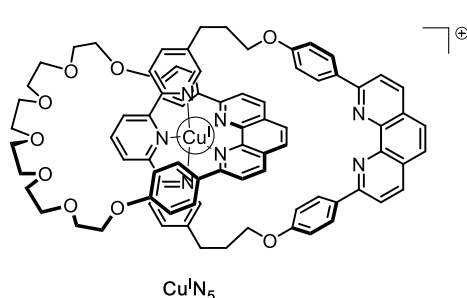
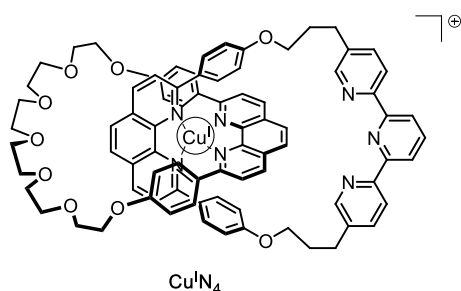
S =

9. Iš žemiau pateiktų junginių **išrinkite** tą(tuos), kuris(-ie) gali pašalinti vario joną iš komplekso **L** ir būtų gautas laisvas [2]katenanas:

- ☐ CH<sub>3</sub>CN  
☐ NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>  
☐ KCN  
☐ tren



[2]katenane **L** esantis vario jonas gali turėti du oksidacijos laipsnius (+I) arba (+II) ir kiekvienu iš šių dviejų atvejų susidaro skirtingas kompleksas (koordinacijos skaičius atitinkamai gali būti keturi arba penki).



2 pav. – [2]katenano **L** galimos būsenos

Palyginus Cu(I) kompleksų elektronines konfigūracijas su inertinių dujų konfigūracijomis galima spręsti apie šių kompleksų stabilumą.

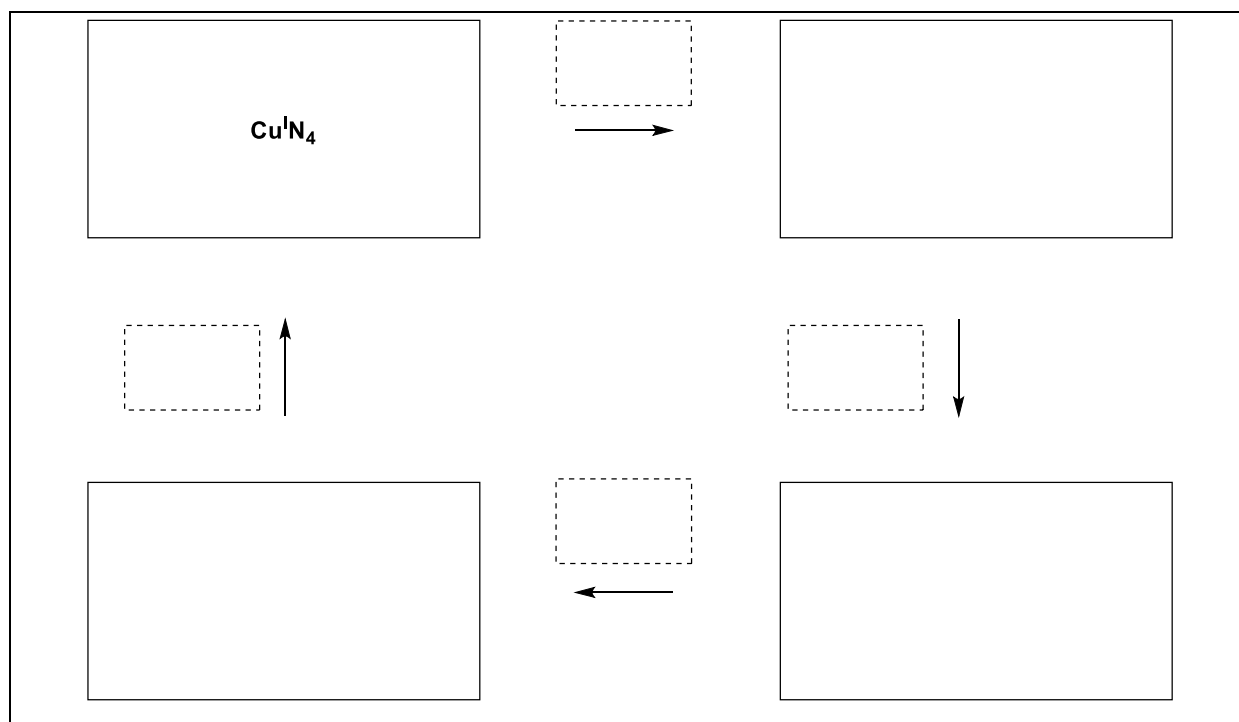
10. Daugtaškių vietose įrašykite skaičius ir pažymėkite varnelę vieną iš langelių:

Cu<sup>I</sup>N<sub>4</sub> komplekse metalo koordinacinėje sferoje yra ... elektronai.

Cu<sup>I</sup>N<sub>5</sub> komplekse metalo koordinacinėje sferoje yra ... elektronai.

Cu<sup>I</sup>N<sub>4</sub> kompleksas yra ☐ stabilesnis / ☐ mažiau stabilus nei Cu<sup>I</sup>N<sub>5</sub> kompleksas.

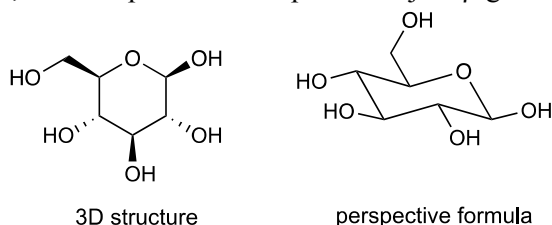
11. Į ištisinę liniją pažymėtus laukelius įrašykite 2 pav. pateiktų kompleksų žymėjimus ir į brūkšnine linija pažymėtus laukelius įrašykite sistemos kitimą nurodančius ženklus:  (erdvinis sukimasis); + e<sup>-</sup> ; - e<sup>-</sup>.



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

## Užduotis T8: Kur pasisuksi – visur inozitoliai

Šioje užduotyje susitarkime, jog “3D struktūra” ir “perspektyvinė formulė” atitinkamai reikš tokius molekulių atvaizdavimo būdus, kokie nupiešti žemiau pasinaudojant  $\beta$ -gliukozės pavyzdžiu.



Inozitoliai yra cikloheksan-1,2,3,4,5,6-heksoliai. Kai kurie iš šių šešianarių ciklinių molekulių, o ypač *mio*-inozitolis, dalyvauja žmogaus biologiniuose procesuose.

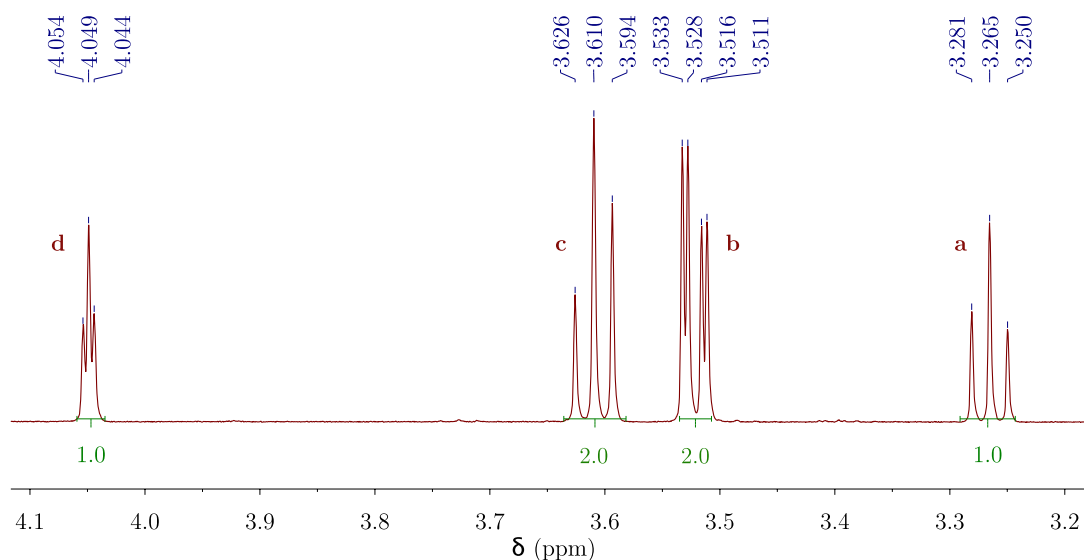
### *myo*-inozitolio struktūra

1. **Pavaizduokite** inozitolio struktūrinę formulę be stereocheminės informacijos.

Išskaitant ir enantiomerus, šioje junginių grupėje yra 9 skirtingi stereoizomerai.

2. **Pavaizduokite** visų optiškai aktyvių stereoizomerų 3D struktūras.

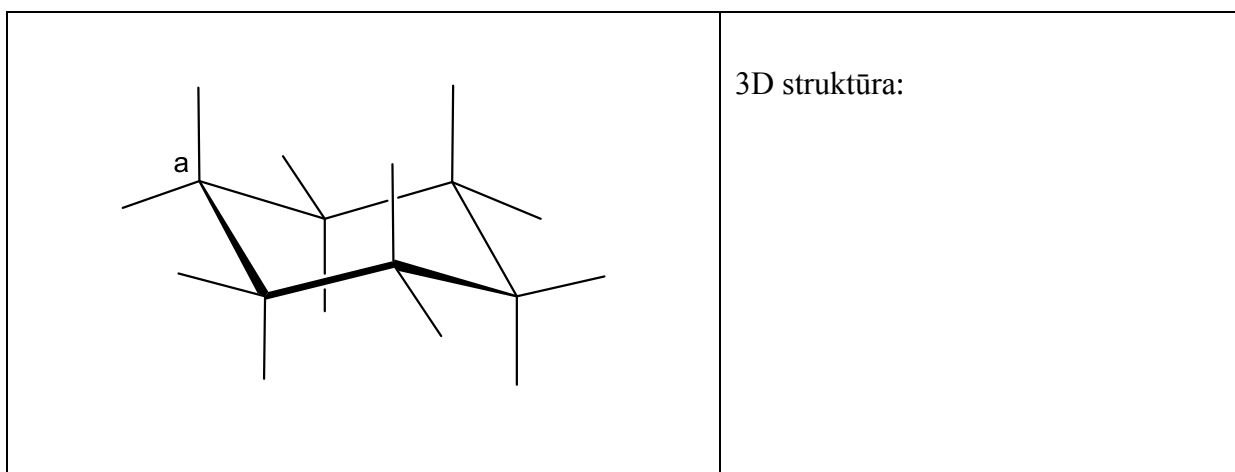
Dabar nustatinėsime *mio*-inozitolio struktūrinę formulę. *Mio*-inozitolio vienas kėdės konformeras yra gerokai stabilesnis už kitą ir stabilesniojo struktūrą galima nustatyti remiantis  $^1\text{H}$  NMR spektru. Žemiau pateiktas spektras buvo užrašytas prie 600 MHz medžiagą ištirpinus  $\text{D}_2\text{O}$ . Apart tų signalų, kurie matomi jums pateiktame spektre, daugiau jokių kitų signalų spektre nebuvo matyti. Suintegruotas smailių užimamas plotas pateiktas spektre po kiekviena smaile.



3. Remdamiesi  $^1\text{H}$  BMR spektre matomų signalų ir protonų skaičiumi, **užrašykite** molekulinę formulę junginio, kuris ruošiant mėginį  $^1\text{H}$  BMR spektrui yra gaunamas iš *mio*-inozitolio ir realiai rašant spektrą egzistuoja ampulėje.

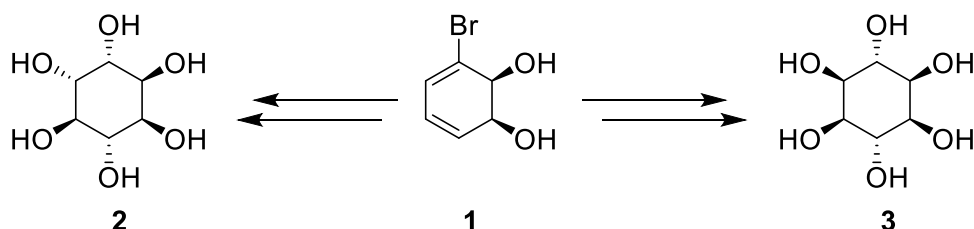
4. Remdamiesi spektre matomų signalų skaičiumi ir suinteguotais jų plotais, nurodykite, kiek simetrijos plokštumų yra *mio*-inozitolio molekulėje.

5. Jums pateiktas perspektyvinės formulės karkasas. Pasinaudodami juo **nupieškite** *mio*-inozitolio stabiliausio konformero perspektyvinę formulę. Tuomet šalia kiekvieno vandenilio atomo **parašykite** raidę (**a**, **b**, **c** arba **d**), atitinkančią jo signalą iš aukščiau esančio BMR spektro. Protonas **a** jau yra pažymėtas, pabaikite pildyti šią struktūrą. Po to **pavaizduokite** šios molekulės 3D struktūrą.



## Inozitolių sintezė

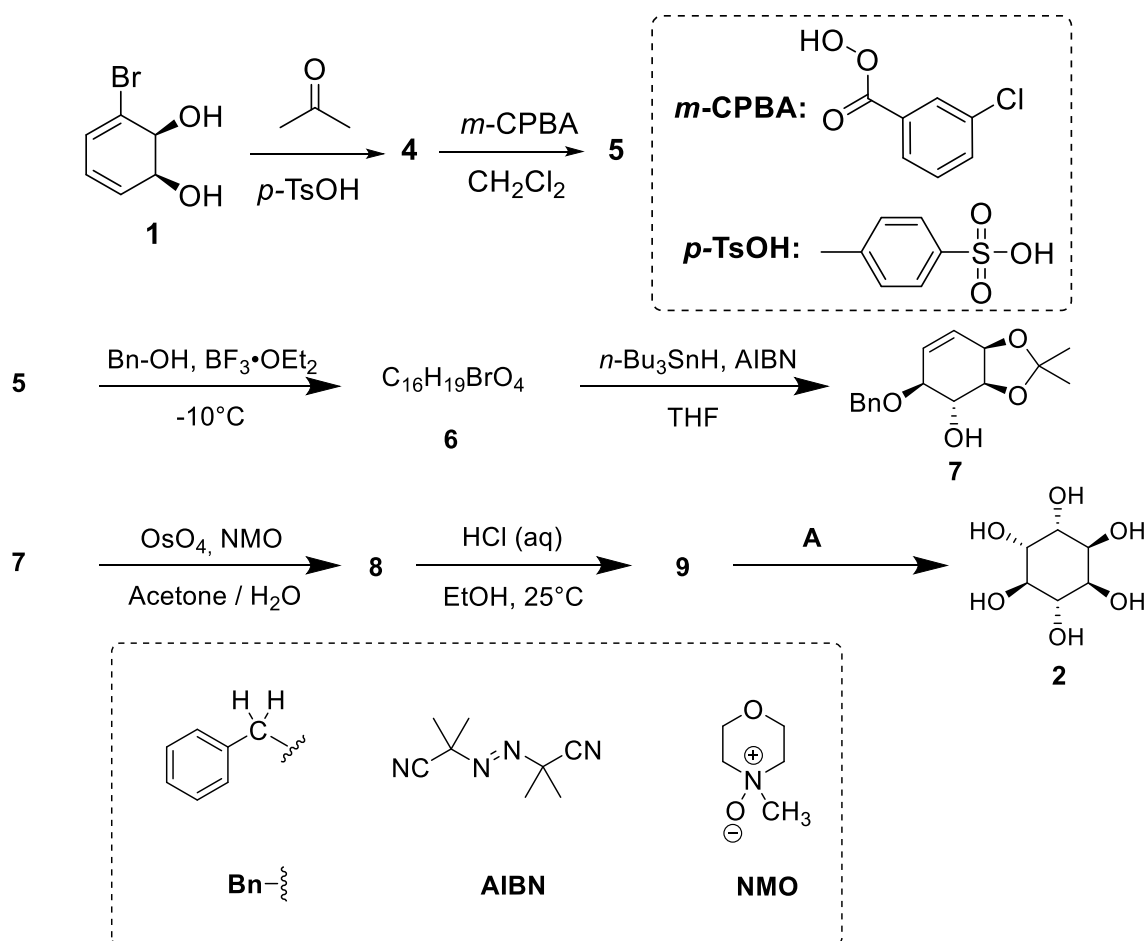
Medicininiais poreikiais patenkinti prisireikia susintetinti didelius kiekius inozitolių fosfatų. Panagrinėkime inozitolio **2** sintezę iš bromdiolio **1**.



6. Kas vienas kitam yra junginiai **2** ir **3**. **Pažymėkite** teisingą(-us) atsakymą(-us).

- ☐ enantiomerai  
☐ epimerai  
☐ diastereomerai  
☐ atropoizomerai

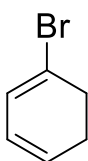
Inozitolį **2** galima susintetinti iš junginio **1**, kaip nurodyta žemiau.



7. Pavaizduokite junginio **4** 3D struktūrą.

**4**

8. Reakcija **4** → **5** vyksta prie dvigubą ryšio su didžiausiu elektroniniu tankiu. Šiame klausime naudosisime 1-brom-1,3-cikloheksadieną, kuris savo struktūra yra panašus į junginį **4**. Pateiktoje struktūroje **apibraukite** dvigubą ryšį su didžiausiu elektroniniu tankiu. Papildomai jūsų pačių nupieštose to pačio junginio struktūrinėse formulėse **pavaizduokite** dėl bromo atomo visus molekulėje atsirandančius elektroninius efektus.



9. **Pavaizduokite** junginio **5** pagrindinio diastereohero 3D struktūrą.

**5**

10. Kiek iš viso šios reakcijos metu įmanoma gauti junginio **5** stereoizomerų naudojant enantiomeriškai gryną junginį **1**? **Parašykite** skaičių.

11. Reakcijos **5** → **6** metu susidaro dar vienas junginys (pažymėkime jį **6'**) su tokia pačia molekulinė formule. Pavaizduokite junginių **6** ir **6'** 3D struktūras.

**6**

**6'**

12. **Pavaizduokite** junginių **8** ir **9** pagrindinių diastereomerų 3D struktūras.

|          |          |
|----------|----------|
| <b>8</b> | <b>9</b> |
|----------|----------|

13. **Pažymėkite** visus tinkamus variantus reakcijos sąlygų **A**, kurioms esant įmanoma gauti junginį **2**.

- ☐  $\text{H}_2$ , Pd/C  
☐  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , HF  
☐ HCOOH,  $\text{H}_2\text{O}$   
☐  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

14. Jei junginyje **1** nebūtų bromo atomo, įvykdžius aukščiau aprašytą reakcijų seką, be junginio **2** susidarytų dar vienas jo stereoizomeras. Šiuo atveju laikykite, kad visų reakcijų stereoselektyvumas išlieka toks pats ir, jog visos reakcijos yra atliekamos identišškai (t.y. naudojant tuos pačius reagentus ir tą patį jų kiekį kaip ir junginio **2** sintezėje). Pavaizduokite minėto dar vieno stereoizomero 3D struktūrą ir nurodykite, kas vienas kitam (junginys **2** ir minėtas jo stereoizomeras) šie junginiai yra tarpusavyje.

- ☐ enantiomerai  
☐ epimerai  
☐ diastereomerai  
☐ atropoizomerai

15. **Pažymėkite**, kuri(-ios) iš šių reakcijų yra atliekama norint pašalinti apsauginę arba nukreipiančią grupę.

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

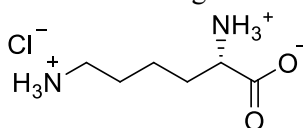


| Problem  | Question | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6  | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | Total |
|----------|----------|---|---|---|---|---|----|---|---|---|----|----|----|----|-------|
| T9<br>7% | Points   | 2 | 2 | 4 | 3 | 2 | 17 | 1 | 1 | 2 | 4  | 2  | 2  | 2  | 44    |
|          | Score    |   |   |  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

## Užduotis T9: Levobupivakaino sintezė

### I dalis.

Bupivakainas (geriau žinomas pavadinimu Marcaine) yra vienas iš pagrindinių medicinoje naudojamų vietinių anestetikų. Nors šiuo metu praktikoje naudojamas šio junginio racematas, yra įrodyta, jog vienas iš šio junginio enantiomerų, levobupivakainas, mažiau kenkia širdžiai yra saugesnis naudojimui nei racematas. Levobupivakainą įmanoma susintetinti iš gamtinės aminorūgšties L-lizino.



L-Lizino hidrochloridas

1. **Nurodykite** L-lizino hidrochlorido molekulėje esančio stereocentro absoliučiąją konfigūraciją ir **pagriskite** savo atsakymą išdėliodami pakaitus pagal vyresniškumą.

|                                                          |                              |
|----------------------------------------------------------|------------------------------|
| Konfigūracija:                                           | Vyresniškumas 1 > 2 > 3 > 4: |
| <input type="checkbox"/> R<br><input type="checkbox"/> S |                              |

2. L-lizino pavadinime esantis priešdėlis L nurodo santykinę konfigūraciją. **Pažymėkite** visus teisingus teiginius:

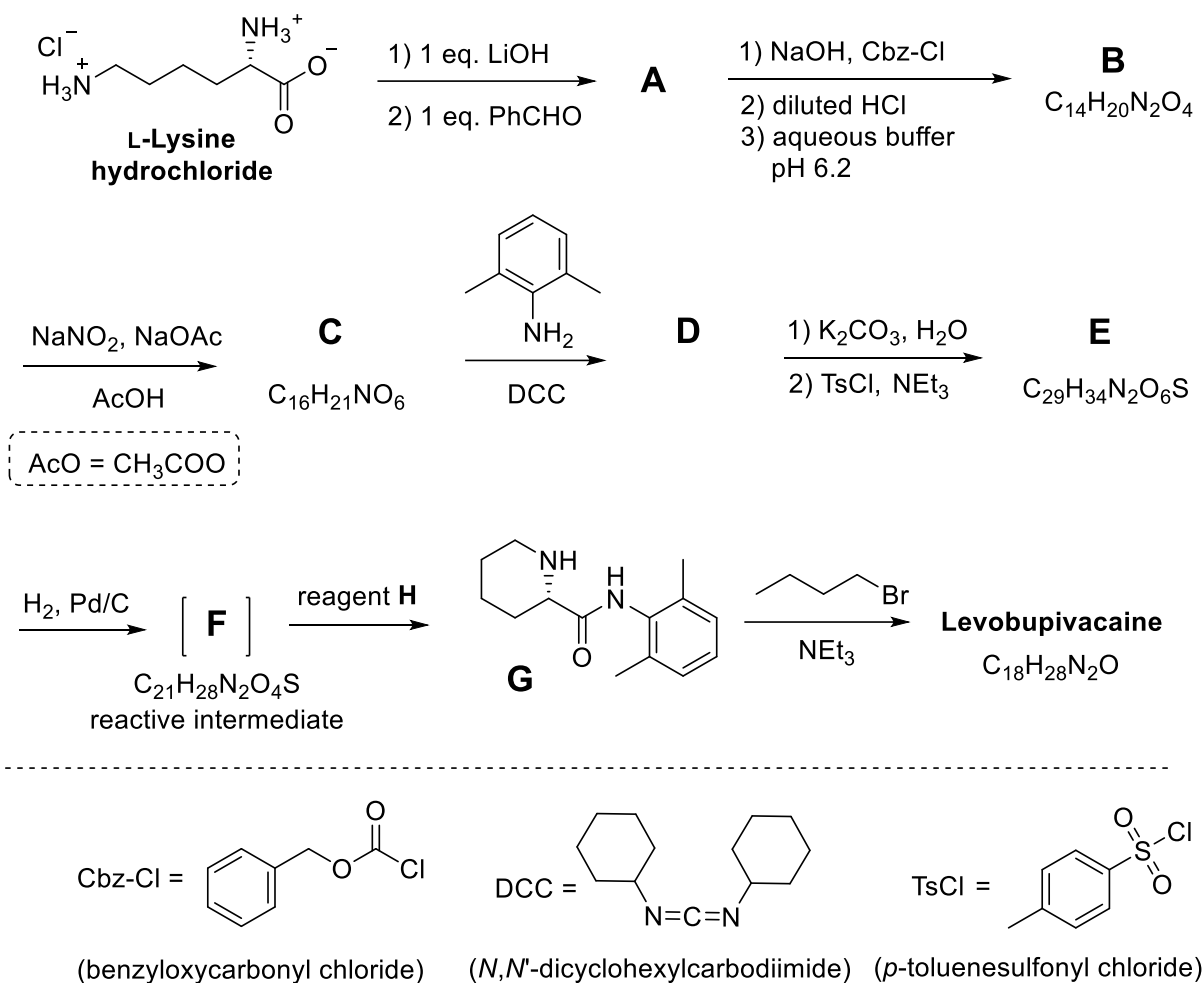
- ☐ Visos gamtinės L-aminorūgštys yra levorotacinės.
- ☐ Gaminės L-aminorūgštys gali būti ir levorotacinės ir dekstrorotacinės.
- ☐ Visos gamtinės L-aminorūgštys yra (S).
- ☐ Visos gamtinės L-aminorūgštys yra (R).

Gana dažnai reikia, jog tik viena L-lizine esanti aminogrupė dalyvautų reakcijoje. Vieną iš aminogrupių galima selektyviai maskuoti panaudojant vario druskos ir hidroksido pertekliaus vandeninį tirpalą. Susidarius kompleksui, tolimesnėje cheminėje reakcijoje gali dalyvauti tik likusi laisva aminogrupė.

3. **Pavaizduokite** susidarančio komplekso struktūrinę formulę. Laikykite, jog L-lizinas yra bidentatinis ligandas ir vandeniniame hidroksido tirpale du L-lizinais sudaro koordinacinius ryšius su vienu  $\text{Cu}^{2+}$  jonu.

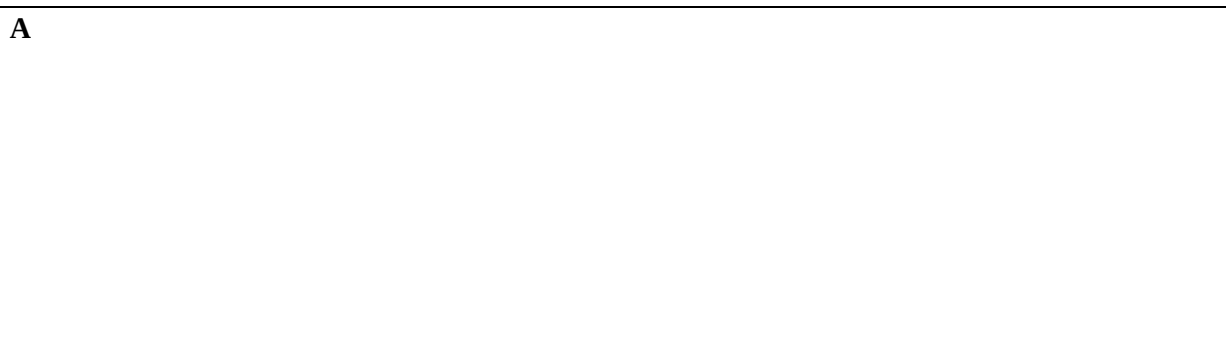
Kompleksas

Laimei, žemiau pavaizduotoje levobupivakaino sintezėje, net ir nenaudojant  $\text{Cu}^{2+}$  druskų, pirmoje reakcijoje dalyvauja ta pati, reikiama aminogrupė.



Atsakinėdami į tolimesnius klausimus, galite naudoti aukščiau esančioje schemoje pateiktus sutrumpinimus.

4. **Pateikite** junginio **A** struktūrinę formulę su stereochemine informacija.



5. L-lizino virtimo junginiu **A** reakcija yra (**pažymėkite** teisingą(-us) atsakymą(-us)):

- ☐ enantioselektyvi  
☐ enantiospecifinė  
☐ regioselektyvi

6. **Pateikite** junginių **B–F** struktūrines formules su stereochemine informacija.

|                                |                                |
|--------------------------------|--------------------------------|
| <b>B</b> $C_{14}H_{20}N_2O_4$  | <b>C</b> $C_{16}H_{21}NO_6$    |
| <b>D</b>                       | <b>E</b> $C_{29}H_{34}N_2O_6S$ |
| <b>F</b> $C_{21}H_{28}N_2O_4S$ |                                |

7. Kokia reagento DCC paskirtis reakcijoje **C** → **D**?

- ☐ Apsauginė grupė, skirta aminogrupei apsaugoti.
- ☐ Apsauginė grupė, skirta hidroksigrupei apsaugoti.
- ☐ Aktyvuojantis reagentas, skirtas amidiniam ryšiui suformuoti.

8. TsCl reakcijoje naudojamas tam, kad palengvintų:

- ☐ Aminogrupės nukleofilinį pakeitimą.
- ☐ Aminogrupės elektrofilinį pakeitimą.
- ☐ Hidroksigrupės nukleofilinį pakeitimą.
- ☐ Hidroksigrupės elektrofilinį pakeitimą.

9. **Pažymėkite** visus reagentus, kurie gali būti panaudoti kaip **H**:

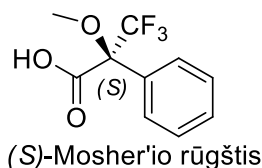
- |                                                         |                                                         |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> praskiesta HCl                 | <input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

10. **Pateikite** levobupivakaino struktūrinę formulę su stereochemine informacija.

Levobupivakainas C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O

## II dalis.

Levobupivakainui susintetinti reikalingas enantiomeriškai grynas L-lizinas. Aminorūgščių enantiomeriniam grynui nustatyti dažnai naudojamas Mosher'io metodas. Aminorūgštis paverčiama amidu panaudojant vadinamąją Mosher'io rūgštį (žemiau pateiktas šios rūgšties (S) izomeras).



11. **Pavaizduokite** struktūrinę formulę amido, kuris susidaro L-lizino α-aminogrupei reaguojant su (S)-Mosher'io rūgštimi. Aiškiai pavaizduokite kiekvieno stereocentro stereochemiją.

12. **Kiek produktų susidarys** raceminiam lizinui reaguojant su (S)-Mosher'io rūgštimi (laikykite, jog reakcijoje dalyvauja tik lizino α-aminogrupė)?

- |                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Du diastereomerai.                                      |
| <input type="checkbox"/> Keturi diastereomerai.                                  |
| <input type="checkbox"/> Raceminis dviejų enantiomerų mišinys.                   |
| <input type="checkbox"/> Keturi junginiai: du enantiomerai ir du diastereomerai. |

13. **Pažymėkite** metodą(-us), kuris(-ie) gali būti panaudotas(-i) kiekybiniam enantiomeriniam grynui įvertinti liziną paveikus (S)-Mosher'io rūgštimi:

- |                                                   |
|---------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> BMR spektroskopija.      |
| <input type="checkbox"/> Skysčių chromatografija. |
| <input type="checkbox"/> Masių spektrometrija.    |
| <input type="checkbox"/> UV-vis spektroskopija.   |