

آزمون نظری



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

Making science together!

2019-07-26



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

دستورالعمل عمومی

- این دفترچه آزمون تئوری شامل ۷۰ صفحه است.
- به محض داده شدن دستور Start می‌توانید شروع به نوشتن کنید.
- برای کامل کردن این آزمون ۵ ساعت زمان دارید.
- تمام نتایج و پاسخ‌ها باید به‌طور واضح و با خودکار در محل‌های مشخص‌شده در برگه‌های آزمون نوشته شود.
- به پاسخ‌های خارج از محل‌های مشخص‌شده نمره داده نخواهد شد.
- اگر نیاز به چرکنویس داشتید، از پشت برگه‌های امتحان استفاده کنید. توجه کنید که به جواب‌های نوشته‌شده در خارج از محل‌های مشخص‌شده نمره‌ای تعلق نمی‌گیرد.
- فقط از خودکار و ماشین‌حسابی که در اختیاران گذاشته شده است، استفاده کنید.
- نسخه اصلی انگلیسی دفترچه آزمون بنا به درخواست شما و تنها برای رفع ابهام در اختیاران قرار خواهد گرفت.
- اگر نیاز داشتید از سالن آزمون خارج شوید (برای استفاده از سرویس بهداشتی یا خوردن) کارت IChO مربوطه را تکان دهید. یکی از مراقبین آزمون شما را همراهی خواهد کرد.
- برای پرسش‌های چندگزینه‌ای: اگر می‌خواهید پاسختان را تغییر دهید، مربع مربوط به پاسخ قبلی را هم کاملاً پر کنید و سپس یک مربع توخالی کنار پاسخ قبلی قرار دهید.
- مراقب آزمون ۳۰ دقیقه قبل از پایان وقت اخطار خواهد داد.
- وقتی دستور توقف (Stop) داده شد باید فوراً کار را متوقف کنید. اگر ظرف ۳۰ ثانیه از نوشتن دست بردارید برای آزمون تئوری شما نمره صفر منظور خواهد شد.
- پس از داده شدن دستور Stop، دفترچه آزمون را داخل پاکت قرار دهید و صندلی خود را ترک نکنید. مراقب آزمون برای چسباندن در پاکت و جمع‌آوری آن نزد شما خواهد آمد.

موفق باشید!

فهرست مطالب

این آزمون تئوری شامل ۹ مسأله مستقل به شرح زیر است. سهم هر سؤال در نمره کل داخل پرانتز مشخص شده است.

صفحه ۸	(6%)	مسأله T1: چاه نامتناهی و بوتادی‌ان
صفحه ۱۳	(7%)	مسأله T2: تولید هیدروژن با شکستن مولکول آب
صفحه ۲۰	(5%)	مسأله T3: دربارهٔ نقره کلرید
صفحه ۲۶	(7%)	مسأله T4: از باروت تا کشف ید
صفحه ۳۴	(8%)	مسأله T5: کمپلکس‌ها برای ساختن نانوماشین‌ها
صفحه ۴۵	(8%)	مسأله T6: ویژگی‌های ساختاری یک پلیمر دسته‌ای
صفحه ۵۴	(6%)	مسأله T7: حرکت حلقه در [2]-catenane
صفحه ۶۰	(6%)	مسأله T8: شناسایی و سنتز inositols
صفحه ۶۶	(7%)	مسأله T9: سنتز levobupivacaine

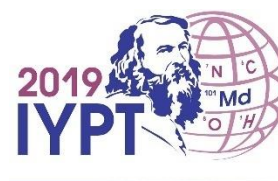
ثابت‌های فیزیکی و معادله‌ها

در این آزمون فرض شده است که فعالیت همه گونه‌های آبی را می‌توان با تقریب خوبی با غلظت آنها برحسب mol L^{-1} برابر در نظر گرفت. برای ساده‌تر شدن فرمول‌ها و عبارت‌ها، غلظت استاندارد $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ حذف شده است.

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

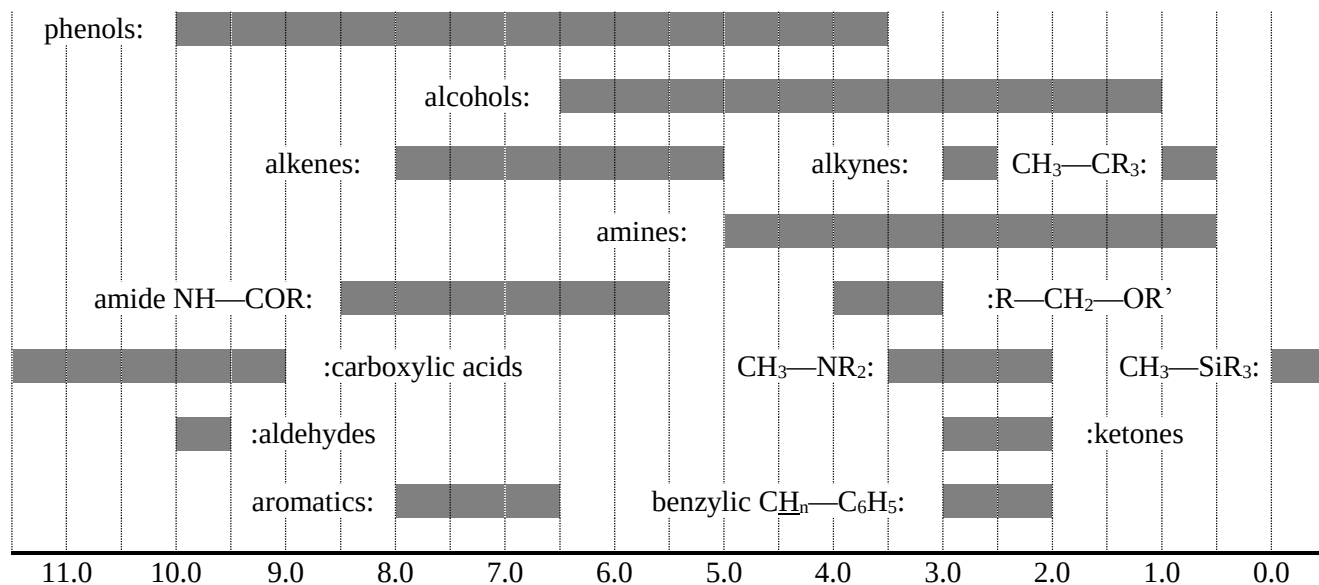
جدول تناوبی

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -
			57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
			89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



^1H NMR**Chemical shifts of hydrogen (in ppm / TMS)**

جابه‌جایی‌های شیمیایی هیدروژن (بر حسب ppm/TMS)

**H-H coupling constants (in Hz)**

ثابت‌های جفت‌شدگی H-H (بر حسب Hz)

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

eq = equatorial, ax = axial

IR spectroscopy table

جدول طیف‌بینی IR

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

stretching کشش

bending خمش

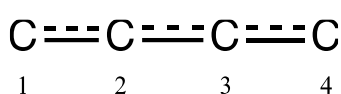
strong قوی

weak ضعیف

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

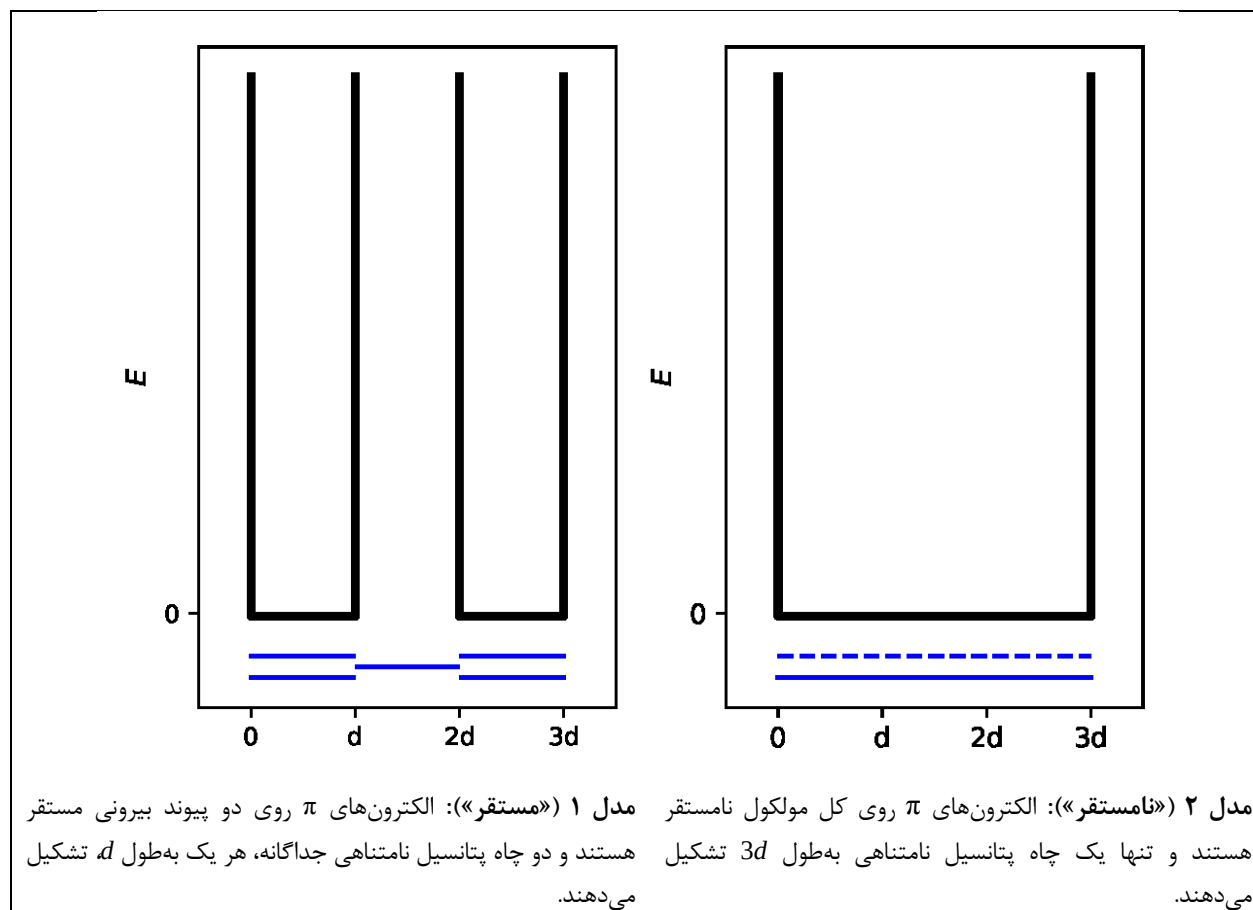
مسأله T1: چاه نامتناهی و بوتادیان

مولکول بوتادین ۱،۳-دی‌ان اغلب به شکل $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ و با پیوندهای ساده و دوگانه یک در میان نشان داده می‌شود. با این حال واکنش‌پذیری شیمیایی مولکول با این توصیف سازگار نیست و توصیف بهتری برای الکترون‌های π ، توزیع شدن آنها در امتداد سه پیوند است:



این سیستم را می‌توان به صورت یک جعبه یک‌بعدی (یا چاه نامتناهی) مدلسازی کرد که در آن الکترون‌ها آزادند. انرژی یک الکترون در چاهی نامتناهی به طول L برابر است با: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$ ، که n یک عدد صحیح مثبت ناصفر است.

۱. دو مدل مختلف مطالعه شده است. برای هر مدل، حداقل سه تراز انرژی پایین را در نمودارهای مربوطه رسم کنید، به طوری که نشان دهد ترازهای انرژی نسبی هر مدل چگونه است و چه تفاوتی بین دو مدل وجود دارد.



۲. الکترون‌های π مربوط به مدل ۱ را در نمودار آن در قسمت قبل قرار دهید و انرژی کل سیستم π در مدل ۱ را برحسب h و m_e به دست آورید.

$$E(1) =$$

۳. الکترون‌های π مربوط به مدل ۲ را در نمودار آن در قسمت قبل قرار دهید و انرژی کل سیستم π در مدل ۲ را برحسب h و m_e به دست آورید.

$$E(2) =$$

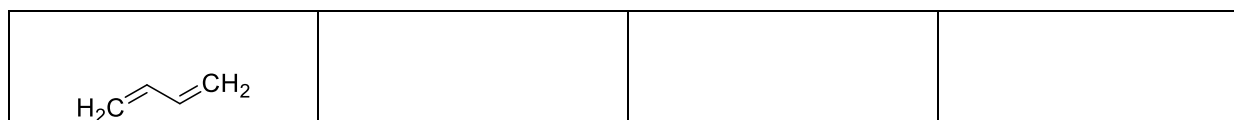
انرژی مزدوج شدن برابر است با انرژی کل سیستم π واقعی، منهای مجموع انرژی مولکول‌های اتیلن که در مجموع همان تعداد الکترون دارند.

۴ انرژی مزدوج شدن (ΔE_c) بوتادی‌ان را برحسب h و m_e به دست آورید.

$$\Delta E_c =$$

مدل‌های ۱ و ۲ بیش از حد ساده‌اند. یک مدل جدید در ادامه شرح داده خواهد شد.

۵. با استفاده از نمادگذاری لوویس، سه ساختار رزونانسی دیگر برای بوتادی‌ان رسم کنید.



اکنون به‌منظور در نظر گرفتن اندازه اتم‌های کربن، مدل ۲ را به‌صورت زیر به مدل ۳ تغییر می‌دهیم:

- طول جدید چاه پتانسیل برابر L است و در محدوده ۰ تا L واقع شده است.
- اتم‌های کربن در موقعیت‌های افقی $L/8$ ؛ $3L/8$ ؛ $5L/8$ و $7L/8$ قرار گرفته‌اند.

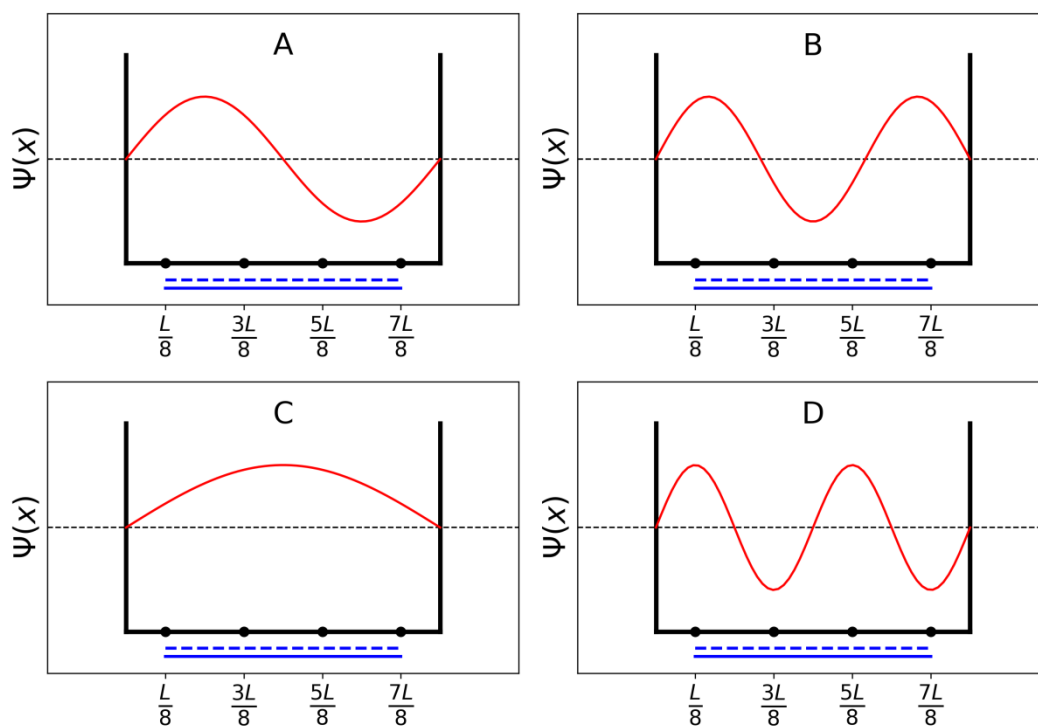
برای هر تراز n ، تابع موج π عبارت است از:

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

و دانسیته (چگالی) الکترون π برای سیستمی با N الکترون π برابر است با:

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

چهار تابع موج π مربوط به اوربیتال‌های مولکولی سیستم π در زیر نشان داده شده است (بدون ترتیب مشخص).



۶. انرژی این چهار تابع موج π (E_A, E_B, E_C و E_D) را مرتب کنید.

$< \quad < \quad <$

۷. اوربیتال‌های (A, B, C, D) را که در بوتادی‌ان با الکترون‌ها پر می‌شوند مشخص کنید.

۸. در چارچوب مدل ۳، مقدار توابع موج π را به صورت تابعی از L ، برای ترازهای اشغال شده در موقعیت‌های ۰، $L/4$ و $L/2$ برای $n = 1$ و $n = 2$ به دست آورید.

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

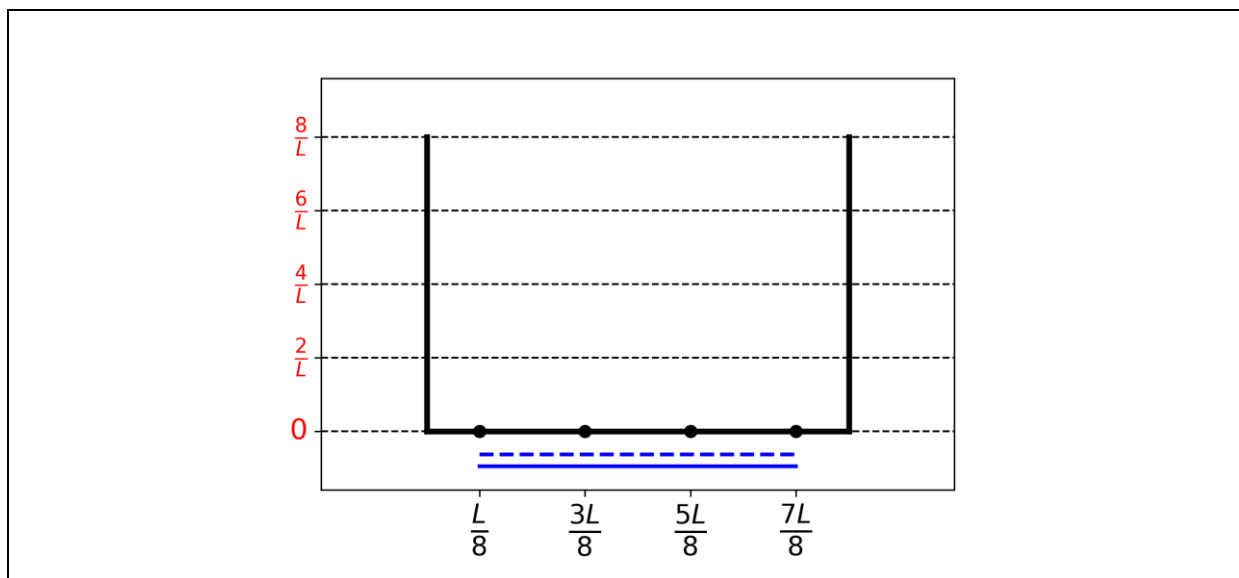
۹. در چارچوب مدل ۳، مقدار دانسیته الکترون π را در موقعیت‌های 0 ، $L/4$ و $L/2$ به دست آورید.

$$\rho(0) =$$

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

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

۱۰. دانسیته الکترون π را مابین 0 و L رسم کنید.



۱۱. پیوندهای CC زیر (B1, B2, ..., B5) را برحسب افزایش طول و با استفاده از علامت‌های $=$ یا $<$ مرتب کنید.

- B1: C1C2 در مولکول بوتادی‌ان
 B2: C2C3 در مولکول بوتادی‌ان
 B3: C3C4 در مولکول بوتادی‌ان
 B4: CC در مولکول اتان
 B5: CC در مولکول اِتن

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											

مسأله T2: تولید هیدروژن با شکستن مولکول آب

داده‌ها:

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

هیدروژن مولکولی (H₂) را می‌توان به‌عنوان جایگزینی برای سوخت‌های فسیلی به کار برد که کربن دی‌اکسید تولید می‌کنند. در نتیجه، کاهش دادن هزینه و همچنین آثار زیست‌محیطی تولید هیدروژن یک چالش جدی است. در این زمینه، شکستن مولکول‌های آب یکی از فناوری‌های پیشنهادشده امیدوارکننده است.

۱. یک معادله موازنه‌شده برای واکنش شکستن آب مایع بنویسید که در آن ضریب استوکیومتری آب 1 باشد.

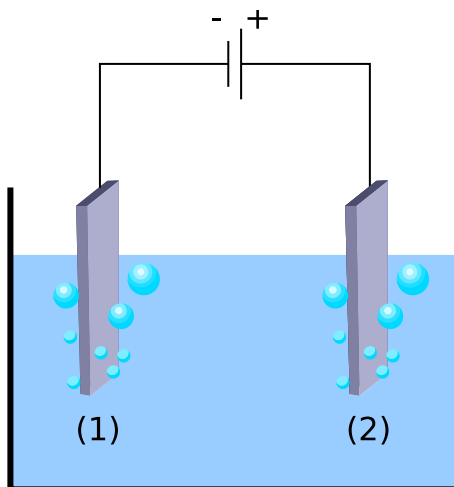
۲. فقط با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی داده‌شده با محاسبات عددی نشان دهید که این واکنش در 298 K از نظر ترمودینامیکی مطلوب است یا خیر.

محاسبات:

آیا واکنش از نظر ترمودینامیکی مطلوب است؟

☐ Yes
☐ No

شکستن مولکول آب را می‌توان به روش الکتروشیمیایی با استفاده از دو الکترود در یک حمام آب اسیدی انجام داد که با یک ژنراتور به هم متصل هستند (شکل ۱). حباب‌های گاز در هر دو الکترود تشکیل می‌شود.



شکل ۱. سلول الکتروشیمیایی برای شکستن آب.

۳. نیم‌واکنش الکتروشیمیایی موازنه‌شده خالص را که در هر الکترود انجام می‌شود، بنویسید.

On electrode (1):

On electrode (2):

۴. فقط با استفاده از داده‌های ترمودینامیکی داده‌شده (یا سؤال ۲)، تعیین کنید در چه شرایطی از ولتاژ اعمال‌شده بین دو الکترود ($\Delta E_{\text{applied}}$)، در مقایسه با مقدار ΔE_{th} (که باید تعیین شود)، فرایند در 298 K از نظر ترمودینامیکی مطلوب است. فرض کنید همه واکنش‌دهنده‌ها و محصولات در حالت استاندارد خود هستند. شرایط درست را علامت بزنید و مقدار عددی ΔE_{th} را تا سه رقم بعد از اعشار محاسبه کنید.

محاسبات:

- ☐ $\Delta E_{\text{applied}} = \Delta E_{\text{th}}$
- ☐ $\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}$ $\Delta E_{\text{th}} = \dots\dots\dots \text{ V}$ (نتیجه را تا سه رقم بعد از اعشار بنویسید)
- ☐ $\Delta E_{\text{applied}} < \Delta E_{\text{th}}$

اگر نتوانستید ΔE_{th} را محاسبه کنید، می‌توانید در بقیه مسأله از مقدار 1.200 V استفاده کنید.

در عمل، برای مشاهده شکستن آب ولتاژ بالاتری لازم است. اگر کاتد از جنس Pt باشد، حداقل ولتاژ ($\Delta E_{\min}$) لازم برای مشاهده شکستن آب، مطابق جدول زیر به ماهیت آند بستگی دارد:

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

اختلاف بین $\Delta E_{\min}$ و ΔE_{th} باعث اتلاف انرژی در دستگاه می‌شود.

۵. عبارتی برای کارایی (بازده) توانی دستگاه (η_{elec})، یعنی کسری از توان که صرف شکستن آب می‌شود، به صورت تابعی از ΔE_{th} و $\Delta E_{\min}$ بنویسید. با فرض یکسان بودن مقدار جریان I ، کارایی توانی الکترولیز آب را، هنگامی که از کاتد Pt و آند Fe₂O₃ استفاده شود، محاسبه کنید. کاراترین آند را معرفی کنید.

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

کارایی توانی، هنگامی که از الکترودهای Pt و Fe₂O₃ استفاده شود:

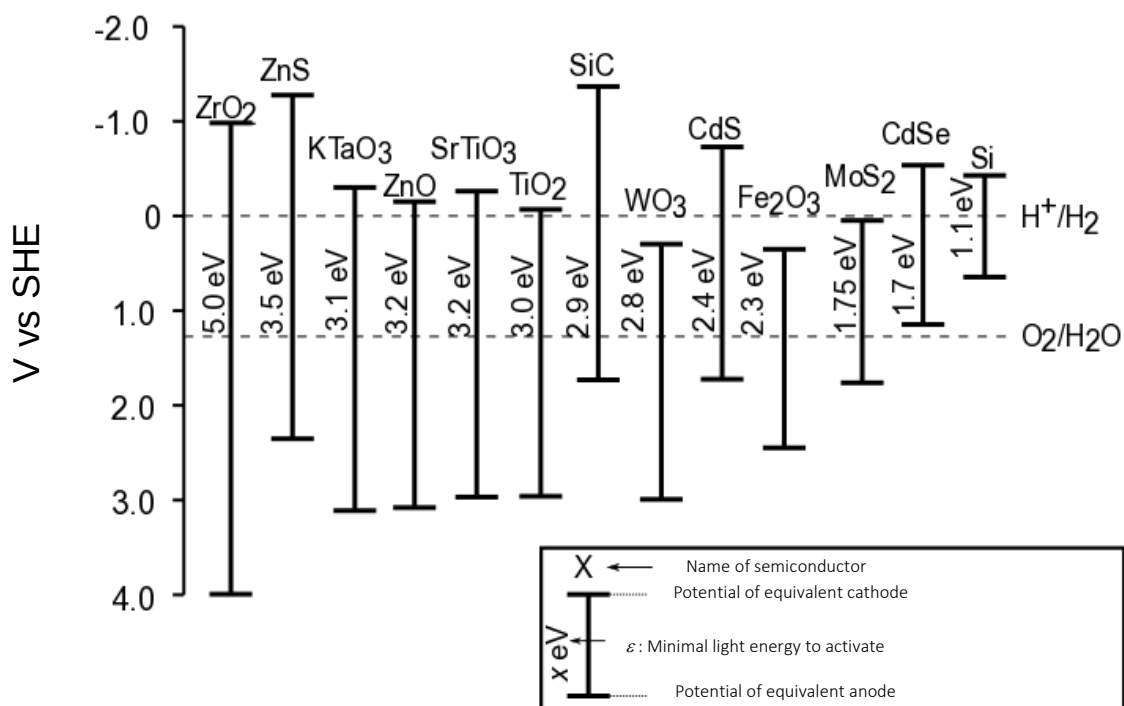
$$\eta_{\text{elec}} =$$

%

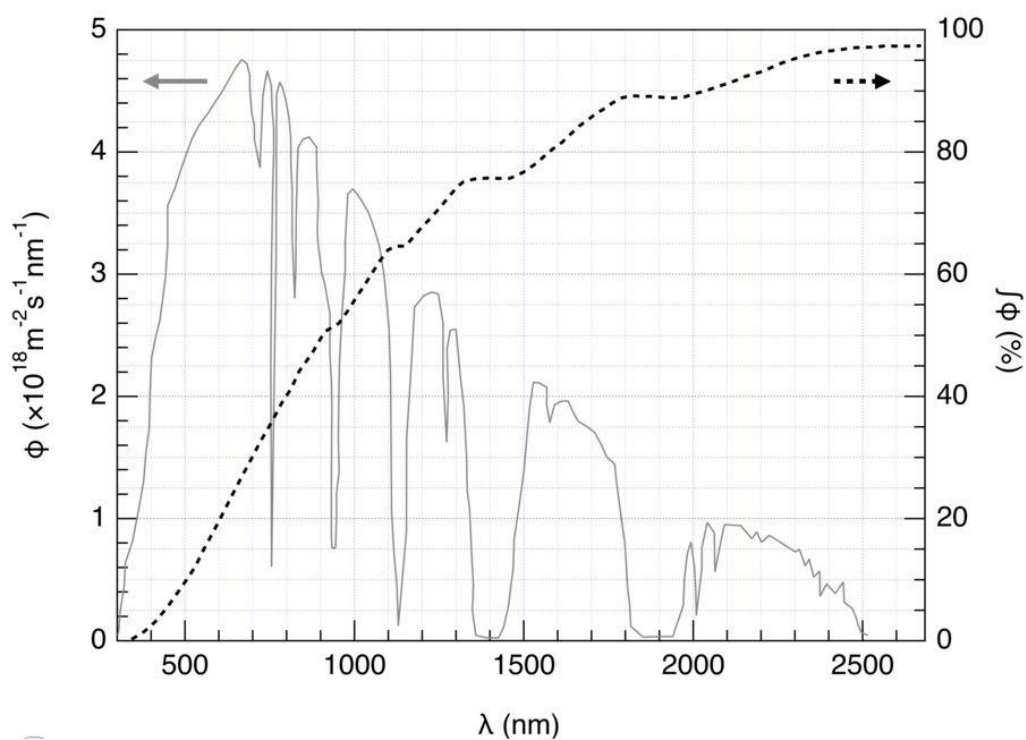
کاراترین آند:

اگر نتوانستید η_{elec} را محاسبه کنید، می‌توانید در بقیه مسأله از مقدار $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ استفاده کنید.

روش دیگری که می‌تواند جایگزین الکترولیز آب شود، شکستن آب به روش فوتوکاتالیستی است. در این روش یک نیم‌رسانا استفاده می‌شود که می‌تواند با جذب نور فعال شود.



شکل ۲. شرط فعال‌سازی و پتانسیل‌های الکترود معادل برای نیم‌رساناهای مختلف. خط‌چین‌ها پتانسیل اکسایش و کاهش آب را نشان می‌دهند و SHE/الکترود استاندارد هیدروژن است.



شکل ۳. محور سمت چپ: توزیع طیفی شار (Φ) فوتون‌های خورشیدی. شار فوتون برابر است با تعداد فوتون‌هایی که در واحد زمان به واحد سطح نیم‌رسانا می‌رسند. محور سمت راست و نمودار خط‌چین: شار تجمعی فوتون‌ها (کسری از شار فوتون با طول موج‌های کمتر).

۶. کسری از شار فوتون‌های خورشیدی را تخمین بزنید که می‌تواند نیم‌رساناهای TiO_2 ، CdS و Si را فعال کند. معادله‌ها و واحدهای مورد استفاده برای محاسبات را به‌طور کامل بنویسید.

محاسبات / توضیحات:

	کسر تقریبی (برحسب درصد)
TiO_2	%
CdS	%
Si	%

فعال شدن نیم‌رسانا منجر به تغییر پتانسیل‌های سطحی می‌شود، به‌طوری‌که بتوان دو الکتروود با پتانسیل‌های متفاوت داشت.

۷. با استفاده از داده‌های شکل ۲، در لیست زیر نیم‌رسانا(ها)یی را انتخاب کنید که پس از فعال شدن می‌توانند در واکنش شکستن آب، هم نقش آند و هم نقش کاتد داشته باشند.

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

۸. نیم‌رسانایی را معرفی کنید که وقتی هم کاتد و هم آند باشد، در اثر مقدار مشخصی از تابش خورشید، بیشترین کارایی در شکستن آب برای آن انتظار می‌رود.

اخیراً، آزاد شدن H₂ و O₂ در اثر تابش‌دهی یک نیم‌رسانا با نور شبیه‌سازی‌شده خورشید در $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ و p_{atm} مطالعه شده است. با استفاده از نوری با توان فرودی $P = 1.0\text{ kW m}^{-2}$ و یک فوتوالکتروود با سطح $S = 16\text{ mm}^2$ ، تولید $V = 0.37\text{ cm}^3$ از H₂(g) پس از گذشت Δt برابر با 1 ساعت از واکنش، اندازه‌گیری شده است.

۹. کارایی توانی (η_{direct}) را برای این تبدیل محاسبه کنید.

محاسبات:

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

اگر نتوانستید η_{direct} را محاسبه کنید، می‌توانید در بقیه مسأله از مقدار $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ استفاده کنید.

بنابراین می‌توان دو روش تبدیل انرژی خورشیدی به هیدروژن را مقایسه کرد: روش فوتوکاتالیستی مستقیم و روش فوتوالکترولیز غیرمستقیم که در آن یک پنل فوتوولتایی با یک دستگاه الکترولیز ترکیب می‌شود. کارایی پنل‌های فوتوولتایی موجود در بازار تقریباً $\eta_{\text{panels}} = 20\%$ است.

۱۰. کارایی توانی دو روش بالا (η_{direct} و η_{indirect}) را با استفاده از الکترودهای Pt و Fe_2O_3 در الکترولیز، مقایسه کنید.

محاسبات:

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

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

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

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													

مسأله T3: درباره نقره کلرید

داده‌ها در 298 K:

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

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

پتانسیل‌های استاندارد نسبت به الکتروود استاندارد هیدروژن:

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

پتانسیل استاندارد

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

پتانسیل ظاهری

بخش A: نقل قول‌هایی از لویی ژوزف گیلوساک در یک کلاس شیمی

نقل قول‌های زیر مربوط به یکی از کلاس‌های شیمی لویی ژوزف گیلوساک (شیمی‌دان و فیزیک‌دان فرانسوی، ۱۸۵۰-۱۷۷۸)، درباره برخی از خواص نقره کلرید است.

نقل قول A: «اکنون درباره نقره کلرید صحبت خواهم کرد که جامدی به رنگ سفید شیری است. این ماده به‌سادگی با ریختن هیدروکلریک اسید در یک محلول آبی از نقره نیترات به‌دست می‌آید.»

نقل قول B: «این نمک هیچ مزه‌ای ندارد، زیرا نامحلول است.»

نقل قول C: «این ترکیب در الکل و حتی در اسیدها کاملاً نامحلول است، به جز هیدروکلریک اسید غلیظ که به‌سادگی آن را حل می‌کند.»

نقل قول D: «از سویی دیگر، نقره کلرید حلالیت بالایی در محلول آبی آمونیاک دارد.»

نقل قول E: «پس از آن، با اضافه کردن یک اسید که با آمونیاک واکنش دهد، می‌توان دوباره نقره کلرید را به‌دست آورد.»

نقل قول F: «اگر برای تبخیر کردن آب شور دریا، کاسه‌ای از جنس نقره به کار ببرید، سدیم کلریدِ ناخالص به‌دست می‌آید که با یک جامد سفید شیری مخلوط است.»

۱. **نقل قول A:** معادله شیمیایی موازنه‌شده سنتز AgCl(s) را بنویسید.

۲. **نقل قول B:** حلالیت (s) را برحسب mol L^{-1} برای AgCl(s) در آب در دمای 298 K محاسبه کنید.

محاسبه:

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

۳. **نقل قول C:** در یک محلول بسیار غلیظ از یون‌های کلرید، کمپلکس مشخصی با استوکیومتری 1:2 تشکیل می‌شود. روی محور کیفی زیر (که pCl از چپ به راست افزایش می‌یابد)، در هر محدوده گونه نقره‌داری را قرار دهید که در محلول غالب است (و در مورد جامدات، گونه‌ای که وجود دارد). مقادیر pCl در مرزها مورد نظر نیست.



نقل قول D: هنگامی که آمونیاک به نقره کلرید اضافه می‌شود، کمپلکس مشخصی با استوکیومتری n تشکیل می‌شود.

۴. معادله موازنه‌شده مربوط به سنتز کمپلکس $[Ag(NH_3)_n]^+$ از نقره کلرید را بنویسید و ثابت تعادل مربوط به آن را محاسبه کنید.

معادله:

محاسبه:

$$K =$$

اگر نتوانستید K را محاسبه کنید، می‌توانید در بقیه مسأله از مقدار $K = 10^{-3}$ استفاده کنید.

۵. آنقدر آمونیاک به 0.1 mol نقره کلرید در 1 L آب اضافه می‌شود تا اینکه آخرین ذره جامد ناپدید شود. در لحظه ناپدید شدن جامد، $[\text{NH}_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$. با صرف نظر از اثر رقیق کردن، استوکیومتری کمپلکس را تعیین کنید.

محاسبه:

$$n =$$

۶. معادله موازنه شده شیمیایی مربوط به نقل قول E را بنویسید.

۷. با فرض آنکه آب دریا به میزان کمی قلیایی و غنی از دی‌اکسیژن (مولکول اکسیژن) باشد، و فلز نقره در این شرایط بتواند دی‌اکسیژن را احیا کند (کاهش دهد)، یک معادله موازنه شده شیمیایی برای تشکیل جامد مورد اشاره در نقل قول F بنویسید. برای دی‌اکسیژن، ضریب استوکیومتری 1 را در نظر بگیرید. ثابت تعادل این واکنش را در دمای 298 K محاسبه کنید.

معادله:

محاسبه:

$$K =$$

بخش B: روش مور

مبنای روش مور، تیتراسیون رنگ‌سنجی Cl^- با Ag^+ در حضور پتاسیم کرومات ($2\text{K}^+, \text{CrO}_4^{2-}$) است. سه قطره ($\sim 0.5 \text{ mL}$) از یک محلول K_2CrO_4 با غلظت تقریبی $7.76 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ به $V_0 = 20.00 \text{ mL}$ از یک محلول سدیم کلرید با غلظت نامشخص C_{Cl} اضافه می‌شود. سپس این محلول با نقره نیترات ($\text{Ag}^+, \text{NO}_3^-$) با غلظت $C_{\text{Ag}} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$ تیتراً می‌شود، که بلافاصله، جامد **A** تشکیل می‌شود. یک رسوب قرمز (جامد **B**) نیز در $V_{\text{Ag}} = 4.30 \text{ mL}$ تشکیل می‌شود.

۸. معادلات موازنه‌شده دو واکنشی را که طی این آزمایش انجام می‌شود، بنویسید. ثابت تعادل مربوط به این واکنش‌ها را محاسبه کنید.

$$K^\circ_1 =$$

$$K^\circ_2 =$$

۹. دو جامد A و B را شناسایی کنید.

Solid A:

Solid B:

۱۰. غلظت (C_{Cl}) یون های کلرید در محلول سدیم کلرید را محاسبه کنید.

محاسبه:

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

اگر نتوانستید C_{Cl} را محاسبه کنید، می توانید در بقیه مسأله از مقدار $C_{Cl} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$ استفاده کنید.

۱۱. حداقل حجم $V_{Ag}(\text{min})$ را محاسبه کنید که به ازای آن $\text{AgCl}(s)$ رسوب می کند.

محاسبه:

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

۱۲. غلظت باقیمانده یون‌های کلرید، $[Cl^-]_{res}$ ، را هنگامی که رسوب کردن نقره کرومات شروع می‌شود، محاسبه کنید. از طریق مقایسه دو مقدار، توضیح دهید که چرا CrO_4^{2-} شناساگر خوبی برای نقطه پایانی تیتراسیون است.

محاسبه:

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

CrO_4^{2-} شناساگر خوبی برای نقطه پایانی تیتراسیون است، زیرا:
(مقایسه)

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

مسأله T4: از باروت تا کشف ید

در قرن نوزدهم برنارد کورتوا، کارآفرین فرانسوی، متخصص تولید نیترات A ($M_A(NO_3)_m$) بود که برای ساختن باروت کاربرد داشت. ماده A که در ابتدا از آسیا وارد می‌شد، بعدها از طریق واکنش تبدیلی با ترکیب C (که از جلبک‌ها استخراج می‌شد)، از نیترات B ($M_B(NO_3)_n$) تولید شد.

۱. فرمول نیترات‌های A و B را با دانستن اینکه نمک‌های بدون آب فلزات قلیایی و قلیایی خاکی (M_B و M_A) هستند، به‌دست آورید. یکی از نیترات‌ها کمتر از 1 w% ناخالصی غیرفلزی دارد و دیگری به‌میزان 9 ± 3 w% ناخالصی دارد. مقدار دو فلز M_A و M_B در نمونه‌ها به‌ترتیب برابر با 38.4 w% و 22.4 w% است. پاسخ خود را با محاسبات کامل کنید.

A: and **B:**

برای به دست آوردن **A**، 262.2 g از ترکیب جامد **C** به محلول شامل 442.8 g از **B** اضافه می شود. می دانیم که **B** به مقدار اضافی وجود دارد. در نتیجه این کار، 190.0 g رسوب سفید **D** تشکیل و با صاف کردن از محلول جدا می شود. محلول زیر صافی تبخیر می شود و مخلوط جامد به دست آمده به نام **E** حرارت داده می شود تا جرم نمونه (که فقط شامل نیتريت ها، NO_2^- ، است) ثابت شود. تنها محصول گازی، دی اکسیژن است: 60.48 L در 0°C و 1 atm (دی اکسیژن را می توان یک گاز ایده آل در نظر گرفت).

۲. ترکیب مخلوط **E** را (بر حسب w%)، با در نظر گرفتن اینکه فقط شامل ترکیبات **A** و **B** و بدون ناخالصی های دیگر است، محاسبه کنید. **C** را در حالت خالص و بدون آب در نظر بگیرید.

w% of **A**:

and of **B**:

۳. فرمول ترکیبات **C** و **D** را تعیین کنید و معادله موازنه شده واکنش بین **B** و **C** را بنویسید.

C:

and **D:**

واکنش بین **B** و **C**:

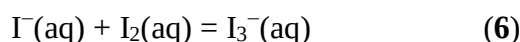
در سال ۱۸۱۱، کورتوا ضمن کار با خاکستر جلبک‌ها مشاهده کرد که ظرف‌های مسی سریع‌تر از معمول فرسوده می‌شوند. هنگامی که مشغول بررسی این پدیده بود، گربه‌اش وارد آزمایشگاه شد و محلول سولفوریک اسید غلیظ را روی خاکسترهای خشک جلبک ریخت: بلافاصله بخار بنفش رنگی از ظرف خارج شد (1، سولفوریک اسید عامل اکسنده است): با این کار ید (I_2) کشف شد! ید باعث خوردگی مس می‌شد (2). با این حال، به دلیل کاربردهای پزشکی ید، کورتوا کارخانه جدیدی راه‌اندازی کرد تا ید را از واکنش جلبک‌ها با کلر تولید کند (3).

امروزه ید با استفاده از مجموعه واکنش‌دهنده‌های (NO_3^- , I^- , H^+) (4) یا (IO_3^- , I^- , H^+) (5) تهیه می‌شود.

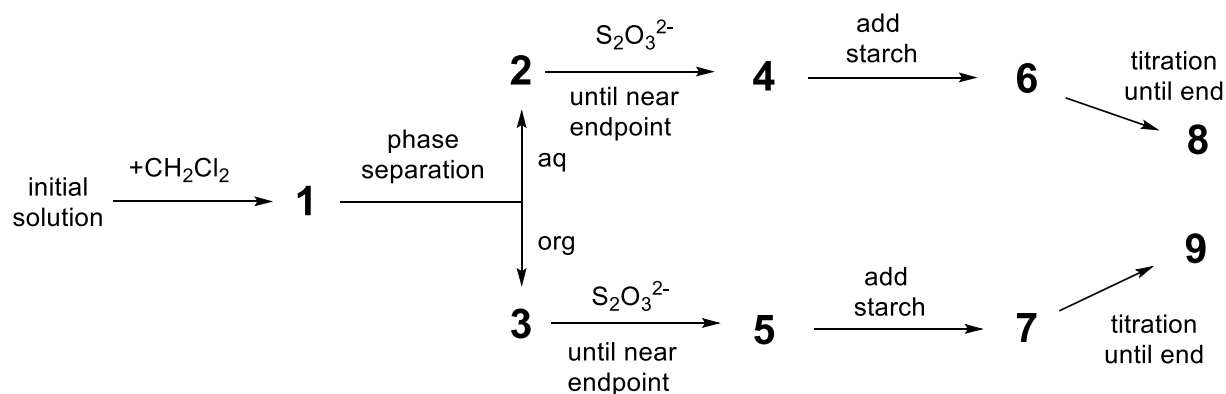
۴. برای واکنش‌های 1 تا 5 معادله‌های موازنه‌شده را بنویسید.

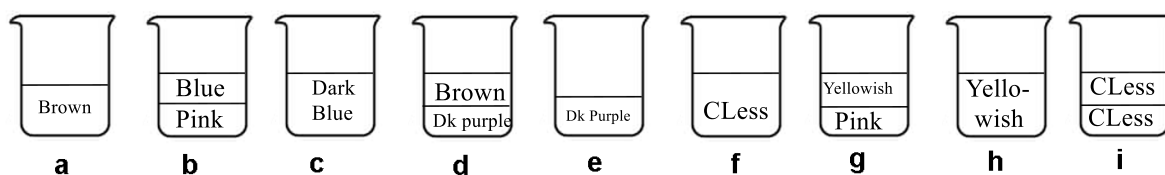
1
2
3
4
5

حلالیت ید در آب بسیار کم است، اما با افزودن یون‌های یدید به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. ید و یدید با هم یون‌هایی مانند تری‌یدید، I_3^- ، تشکیل می‌دهند:



تعداد (6) را می‌توان از طریق استخراج I_2 با دی‌کلرومتان مطالعه کرد. در واقع، I^- و I_3^- در حلال‌های آلی حل نمی‌شوند، اما I_2 حل می‌شود و پس از استخراج، غلظت I_2 در دی‌کلرومتان 15 برابر بیشتر از غلظت آن در آب است. آزمایش زیر انجام شده است. برای تهیه محلول اولیه، چند کریستال ید جامد در 50.0 mL محلول آبی پتاسیم یدید (0.1112 g) حل می‌شود. سپس، 50.0 mL دی‌کلرومتان اضافه و مخلوط به‌شدت تکان داده می‌شود تا تعادل برقرار شود. پس از جدا کردن فازها، برای تیتر کردن آنها از محلول آبی استاندارد سدیم تیوسولفات پنج‌آبه (14.9080 g نمک در 1.000 L آب) در حضور نشاسته استفاده می‌شود. برای تیتر کردن فاز آبی 16.20 mL و برای فاز آبی 8.00 mL محلول استاندارد سدیم تیوسولفات مصرف می‌شود. این فرایند به‌طور شماتیک در شکل زیر نشان داده شده است:





CLess = coulourless Dk = dark

قهوه‌ای	آبی	آبی تیره	قهوه‌ای	بنفش تیره	بی‌رنگ	زرد	زرد	بی‌رنگ
	صورتی		بنفش تیره			صورتی		بی‌رنگ
a	b	c	d	e	f	g	h	i

۵. ارتباط بین مراحل (1-9) شکل بالا و تصاویر نشان‌دهنده این مراحل (a-i) را پیدا کنید.

مرحله	تصویر
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

۶. معادلات موازنه‌شده دو واکنش شیمیایی احتمالی را که طی تیتراسیون فاز آبی بین گونه‌های ید و سدیم تیوسولفات انجام می‌شود، بنویسید.

۷. جرم ید مورد نیاز برای تهیه محلول اولیه را محاسبه کنید.

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

۸. ثابت تعادل (K^0) را برای تعادل (6) محاسبه کنید.

$$K^{\circ} =$$

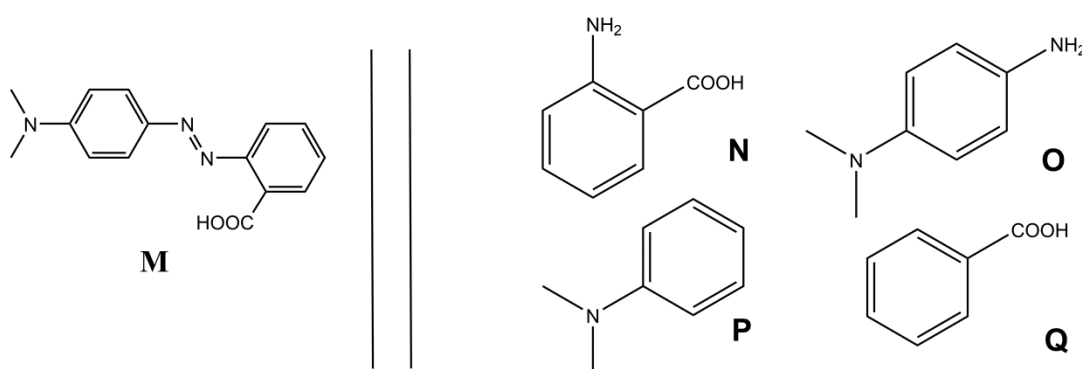
Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T5	Points	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
8%	Score													

مسئله T5: کمپلکس‌های آزوبنزن-β-سیکلودکسترین برای ساختن نانوماشین‌ها

نانوماشین‌ها اجتماعات مولکولی هستند که می‌توانند یک منبع انرژی را برای کاربردهایی مانند انتقال دارو به حرکت در مقیاس نانو تبدیل کنند. نانوماشین‌های متعددی با ایزومری کردن ترکیبات آزو ($R-N=N-R'$) در اثر تابش‌دهی کار می‌کنند.

۱. ایزومرهای فضایی آزوبنزن ($C_6H_5-N=N-C_6H_5$) را رسم کنید و بین دو اتم کربن که بیش‌ترین فاصله را دارند خطی رسم کنید. این دو فاصله (d_{cis} و d_{trans}) را مقایسه کنید.

ترانس	سیس
Comparison:	d_{trans} d_{cis}



شکل ۱. واکنش‌های احتمالی برای سنتز **M**

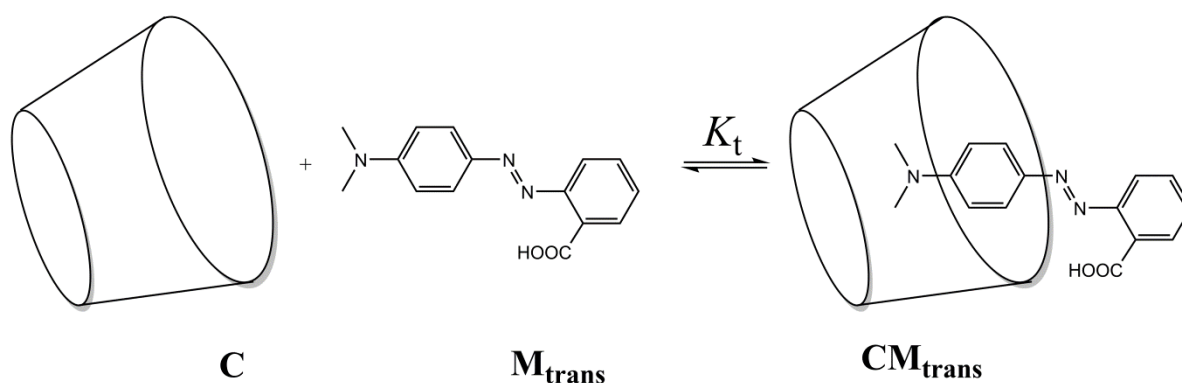
۲. **M** را می‌توان طی دو مرحله با استفاده از واکنش‌دهنده‌های ساده‌ای سنتز کرد (شکل ۱). در بین واکنش‌دهنده‌های پیشنهادشده (**N** تا **Q**)، آنهایی را انتخاب کنید که می‌توانند **M** را با موقعیت‌گزینی (regioselectivity) بسیار بالا بدهند. سدیم نیتريت ($NaNO_2$) در محلول آبی و سرد هیدروکلریک اسید به‌عنوان واکنش‌دهنده مرحله اول سنتز به کار می‌رود.

واکنش دهنده‌ها:

and

تعیین ثابت تجمع K_t

β-سیکلودکستترین (C در شکل ۲) یک هپتامر حلقوی از گلوکز است که می‌تواند با ترکیبات آرو، کمپلکس‌های الحاقی (inclusion complexes) تشکیل دهد. در سؤال‌های ۳ تا ۶ با استفاده از طیف‌بینی، ثابت تجمع (K_t) را برای تشکیل کمپلکس الحاقی CM_{trans} (شکل ۲) تعیین می‌کنیم.

شکل ۲. تشکیل کمپلکس الحاقی CM_{trans} .

با مخلوط کردن C و M_{trans} با نسبت‌های مختلف، چندین محلول به‌دست می‌آید. در این محلول‌ها غلظت‌های اولیه را با $[C]_0$ و $[M_{trans}]_0$ نشان می‌دهیم که $[M_{trans}]$ برای همه محلول‌ها یکسان است، اما $[C]_0$ تغییر می‌کند. اختلاف ΔA بین جذب هر محلول با جذب محلول خالص M_{trans} را در یک طول موج ثابت دنبال می‌کنیم. لازم به ذکر است که ضریب جذب مولی برای M_{trans} و CM_{trans} به‌ترتیب $\epsilon_{M_{trans}}$ و $\epsilon_{CM_{trans}}$ است. L طول مسیر پرتو نوری است که از نمونه می‌گذرد. جذب ماده C (ϵ_C) قابل صرف‌نظر است.

۳. ثابت کنید $[CM_{trans}]$ ، $\Delta A = \alpha$ و α را برحسب ثابت(های) معلوم مسأله تعیین کنید.

اثبات:

$$\alpha =$$

۴. ثابت کنید که وقتی غلظت C نسبت به M_{trans} بسیار بیشتر باشد (یعنی $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$)، غلظت C را می توان ثابت در نظر گرفت: $[C] \simeq [C]_0$.

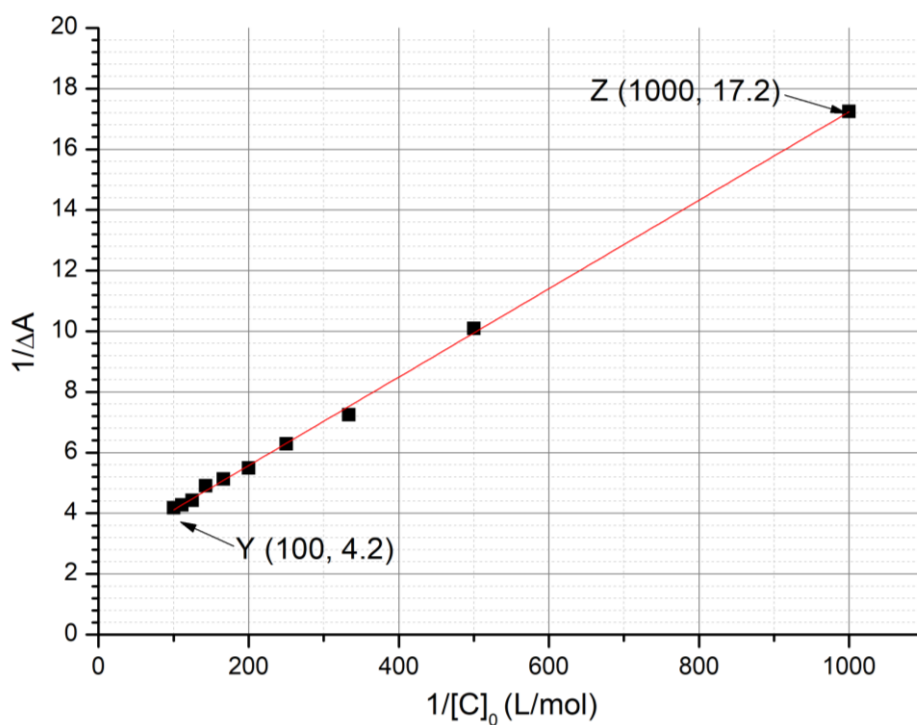
اثبات:

۵. ثابت کنید وقتی غلظت C نسبت به M_{trans} بسیار بیشتر باشد (یعنی $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$)، $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ و β را به صورت تابعی از ثابت(ها) و غلظت(های) اولیه تعیین کنید.

اثبات:

$$\beta =$$

۶. با استفاده از منحنی تجربی زیر (شکل ۳)، K_t را تعیین کنید.



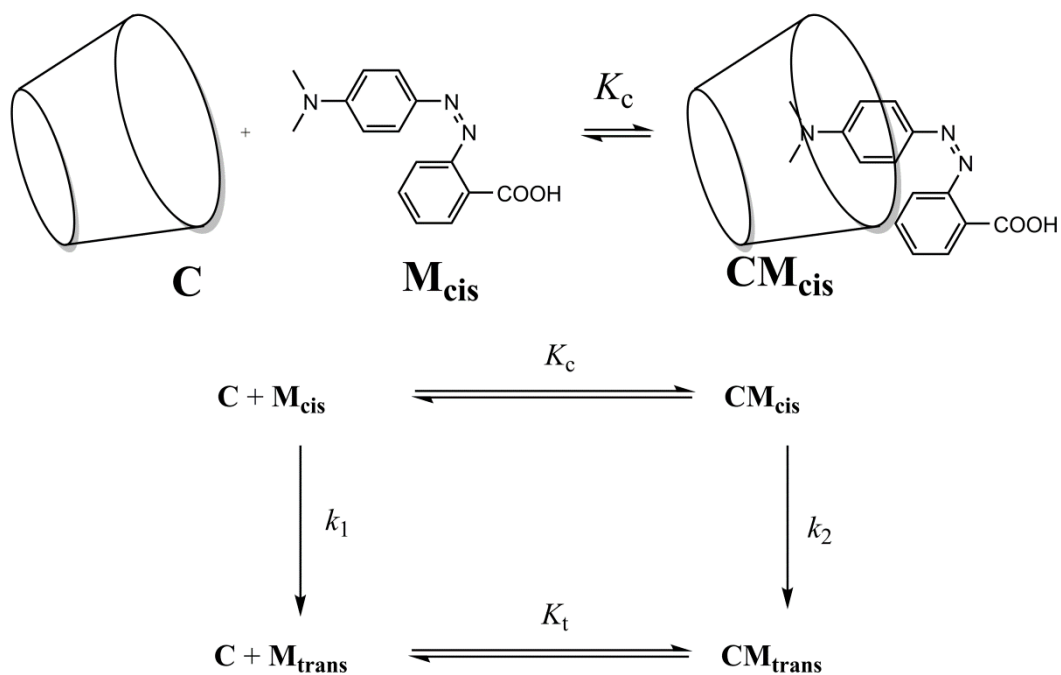
شکل ۳. وابستگی $1/\Delta A$ به $1/[C]_0$

محاسبات:

$$K_t =$$

تعیین ثابت تجمع K_c

در سؤال‌های ۷ تا ۹، با استفاده از مطالعه سینتیکی، ثابت تجمع K_c مربوط به تشکیل کمپلکس الحاقی CM_{cis} از M_{cis} را تعیین می‌کنیم. یک نمونه که فقط شامل M_{trans} است پرتودهی می‌شود تا مقدار مشخصی از M_{cis} تشکیل شود که غلظت آن را با $[M_{cis}]_0$ نشان می‌دهیم. پس از آن M_{cis} (به شکل آزاد یا درون کمپلکس الحاقی) به صورت گرمایی به M_{trans} ایزومری می‌شود. در نبود C ، ایزومری شدن از یک سینتیک مرتبه اول با ثابت سرعت k_1 تبعیت می‌کند. تمام تعادل‌های تشکیل کمپلکس از فرایندهای ایزومری شدن سریع‌تر هستند. شمای سینتیکی مربوط به این آزمایش در شکل ۴ داده شده است.



شکل ۴. شمای سینتیکی مربوط به ایزومری شدن M_{cis} در حضور C .

سرعت مصرف (r) برای مقدار کل M_{cis} (آزاد و کمپلکس شده) به صورت زیر تعریف می شود:

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

از نظر تجربی، r از یک قانون سینتیکی مرتبه اول ظاهری تبعیت می کند که ثابت سرعت ظاهری آن k_{obs} است:

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

۷. ثابت کنید که $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[\text{C}]}{1 + K_c[\text{C}]}$ ؛ و γ و δ را بر حسب ثابت (های) معلوم مسأله تعیین کنید.

اثبات:

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

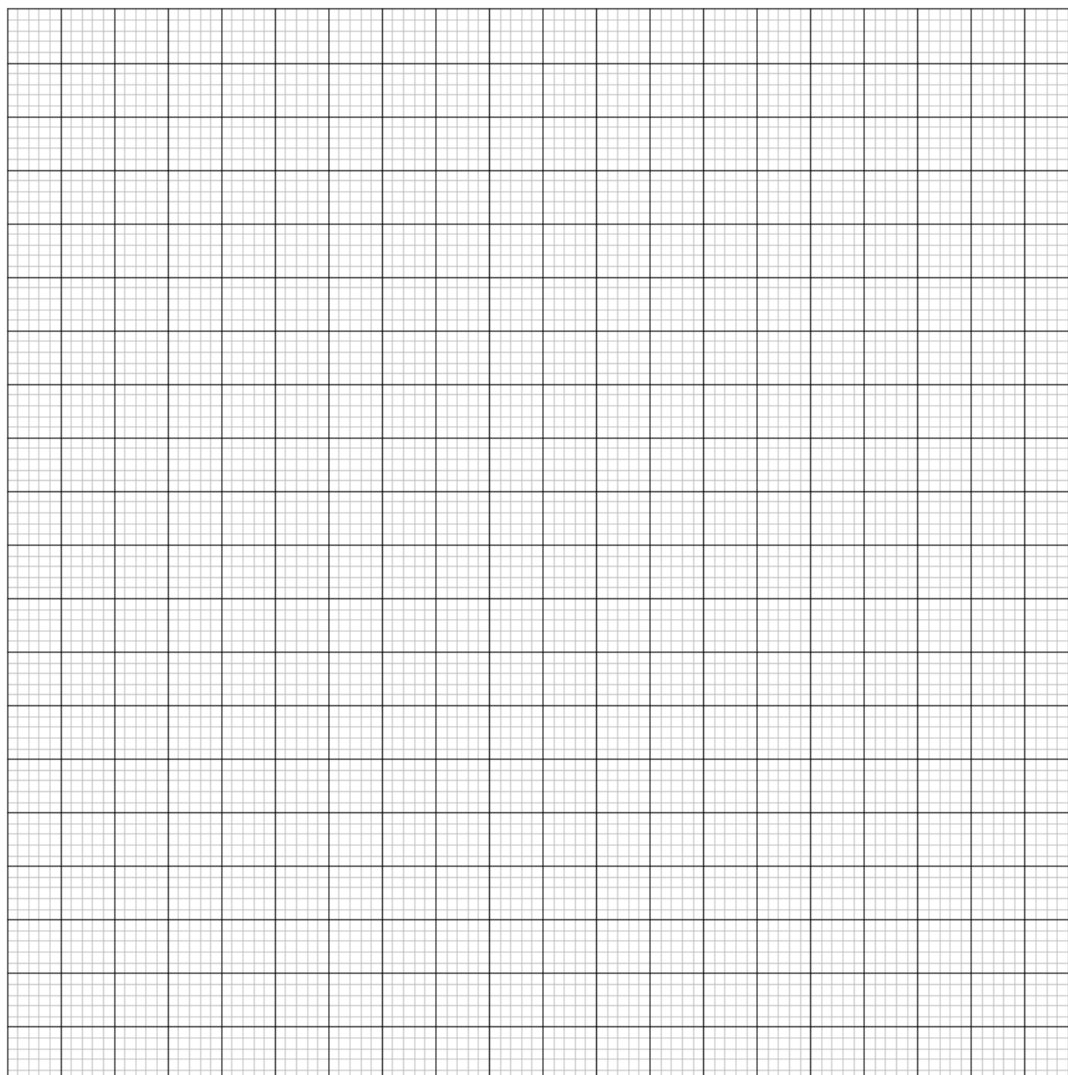
۸. شرایطی را انتخاب کنید که در آن، با این فرض که $[C]_0 \gg [M_{cis}]_0$ ، نیمه عمر $(t_{1/2})$ مربوط به k_{obs} را بتوان به صورت $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [C]_0)$ بیان کرد. پاسخ خود را با محاسبات ریاضی ثابت کنید.

- ☐ Very slow isomerization of M_{cis} within cyclodextrin
(ایزومری شدن بسیار آهسته M_{cis} داخل سیکلودکسترین)
- ☐ Very slow isomerization of free M_{cis}
(ایزومری شدن بسیار آهسته M_{cis} آزاد)
- ☐ CM_{cis} very stable
(CM_{cis} بسیار پایدار)
- ☐ CM_{trans} very stable
(CM_{trans} بسیار پایدار)

اثبات:

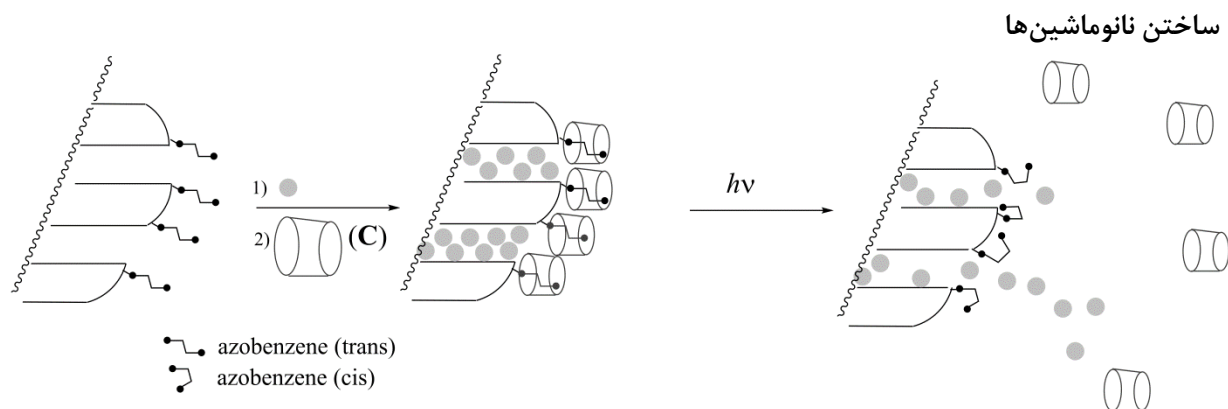
۹. با فرض اینکه شرایط سؤال ۸ برقرار باشد، K_c را با استفاده از داده‌های زیر به روش رگرسیون خطی تعیین کنید. می‌توانید از ماشین حساب استفاده کنید یا یک نمودار رسم کنید.

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



معادله رگرسیون خطی:

$$K_c =$$



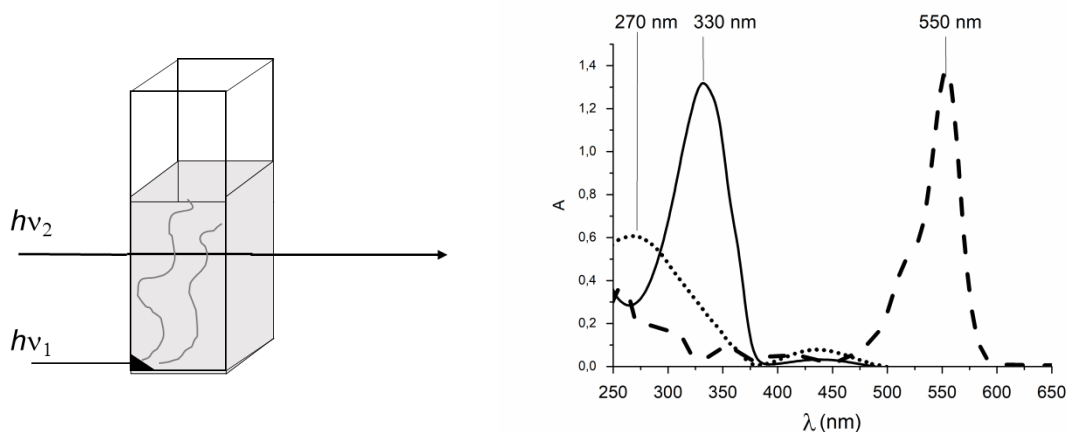
شکل ۵. شکستن کمپلکس الحاقی آزو بنزن-سیکلودکسترن در اثر نوری که فرایند ایزومری شدن را شروع می‌کند. با این کار، رنگدانه‌ها (دایره‌های خاکستری رنگ) آزاد می‌شوند.

یک ترکیب دیگر آزو بنزن (که برای آن $K_t \ll K_c$)، در ابتدا در شکل ترانس بوده و به صورت کووالانسی روی سطح سیلیکا متصل شده است (شکل ۵). حفره‌های سیلیکا با یک رنگدانه (به نام رودامین B، دایره‌های خاکستری رنگ در شکل ۵) پر می‌شود. با افزودن C، یک کمپلکس الحاقی تشکیل می‌شود که حفره‌ها را می‌بندد و از آزاد شدن رنگدانه جلوگیری می‌کند.

۱۰. مناسب‌ترین شرایط (فقط یک مورد) را انتخاب کنید، به طوری که حفره‌ها در ابتدا در حضور C بسته باشند و با تابش دهی رنگدانه آزاد شود.

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

پودر آزو بنزن-سیلیکا که رنگدانه به آن اضافه شده در گوشه یک سل اسپکتروفوتومتری قرار داده می‌شود (شکل ۶)، به طوری که این پودر نتواند وارد محلول شود. نوری با طول موج λ_1 به این پودر تابانده می‌شود تا آزاد شدن رنگدانه از حفره‌ها شروع شود (شکل ۵). برای بررسی این آزادسازی با استفاده از طیف‌بینی جذبی، جذب محلول را در طول موج λ_2 اندازه‌گیری می‌کنیم.



شکل ۶. چپ: آزمایش طراحی شده برای دنبال کردن آزادسازی رنگدانه؛ راست: طیف‌های جذبی ترانس-آزو بنزن (خط پیوسته)، سیس-آزو بنزن (نقطه چین) و رودامین B (خط چین).

۱۱. λ_1 را تعیین کنید.

$\lambda_1 =$	nm
---------------	----

۱۲. λ_2 را تعیین کنید.

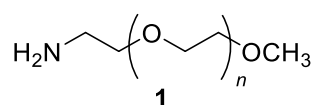
$\lambda_2 =$	nm
---------------	----

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

مسئله T6: ویژگی‌های ساختاری یک کوپلیمر دسته‌ای

کوپلیمرهای دسته‌ای که با اتصال دسته پلیمرهای مختلف بدست می‌آیند، خواص منحصر به فردی مانند قابلیت خودآرایی دارند. در این سوال، سنتز و ویژگی‌های ساختاری چنین ماکرومولکولی بررسی می‌شود.

مطالعه دسته اول پلیمر

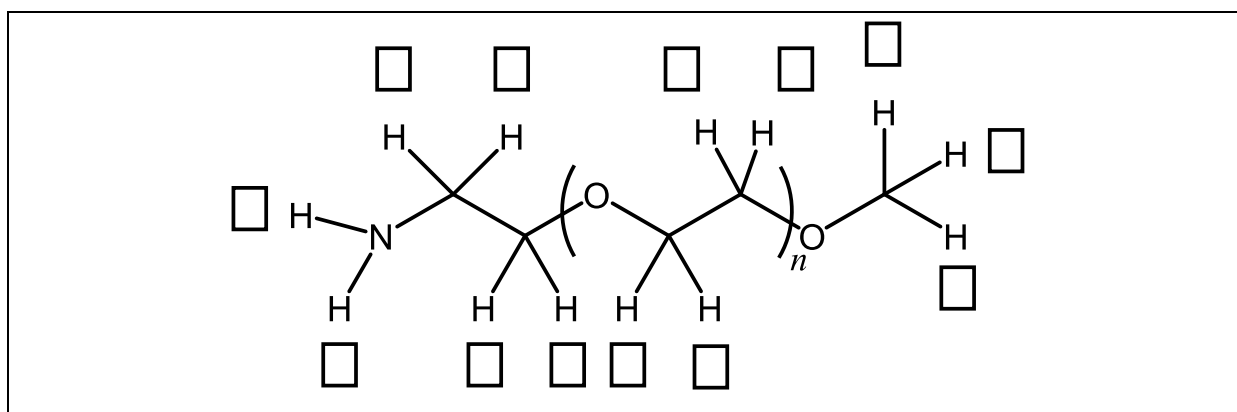


در بخش اول، هوموپلیمر 1 (α -methoxy- ω -aminopolyethyleneglycol) که محلول در آب است را مطالعه می‌کنیم. طیف ^1H NMR ترکیب 1 ($\text{DMSO}-d_6$, 60 °C, 500 MHz) سیگنال‌های زیر را نشان می‌دهد:

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

جدول 1، * در حضور D_2O ، سیگنال در 2.7 ppm ناپدید می‌شود.

1. سیگنال‌های ^1H NMR (a, b, c, d) در جدول 1 را به هر یک از پروتون‌های مربوطه اختصاص دهید.



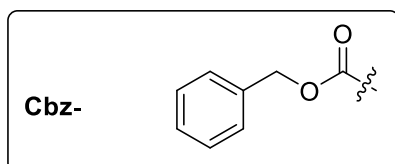
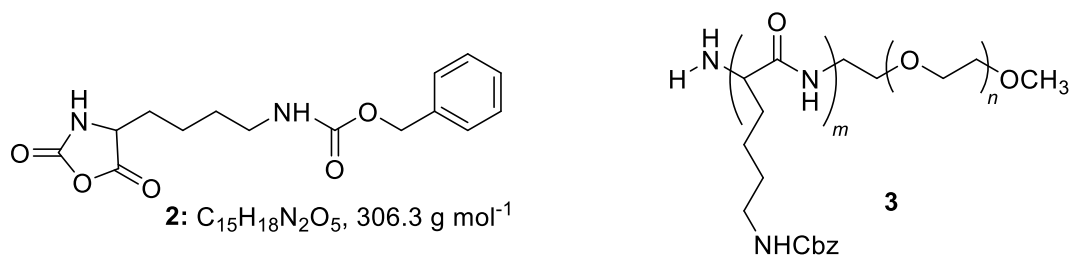
۲. درجه متوسط پلیمری شدن n را بصورت تابعی از سطح زیر پیک NMR مربوط به بخش تکرارشونده که با $A_{OC_2H_4}$ نشان داده می‌شود و سطح زیر پیک مربوط به گروه انتهایی متیل که با A_{OCH_3} نشان داده می‌شود بنویسید. n را محاسبه کنید.

$$n =$$

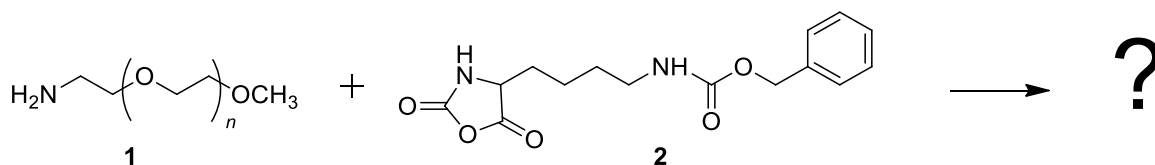
اگر نتوانستید مقدار n را محاسبه کنید برای پاسخ به ادامه سوال از مقدار $n = 100$ استفاده کنید.

مطالعه یک کوپلیمر – دودسته ای

سنتز دسته دوم در ساختار کوپلیمر مورد نظر با استفاده از واکنش ۱ با ۲ (ϵ -(benzyloxycarbonyl)-lysine N-carboxyanhydride) انجام می‌شود. از این واکنش کوپلیمر دسته‌ای ۳ به دست می‌آید.

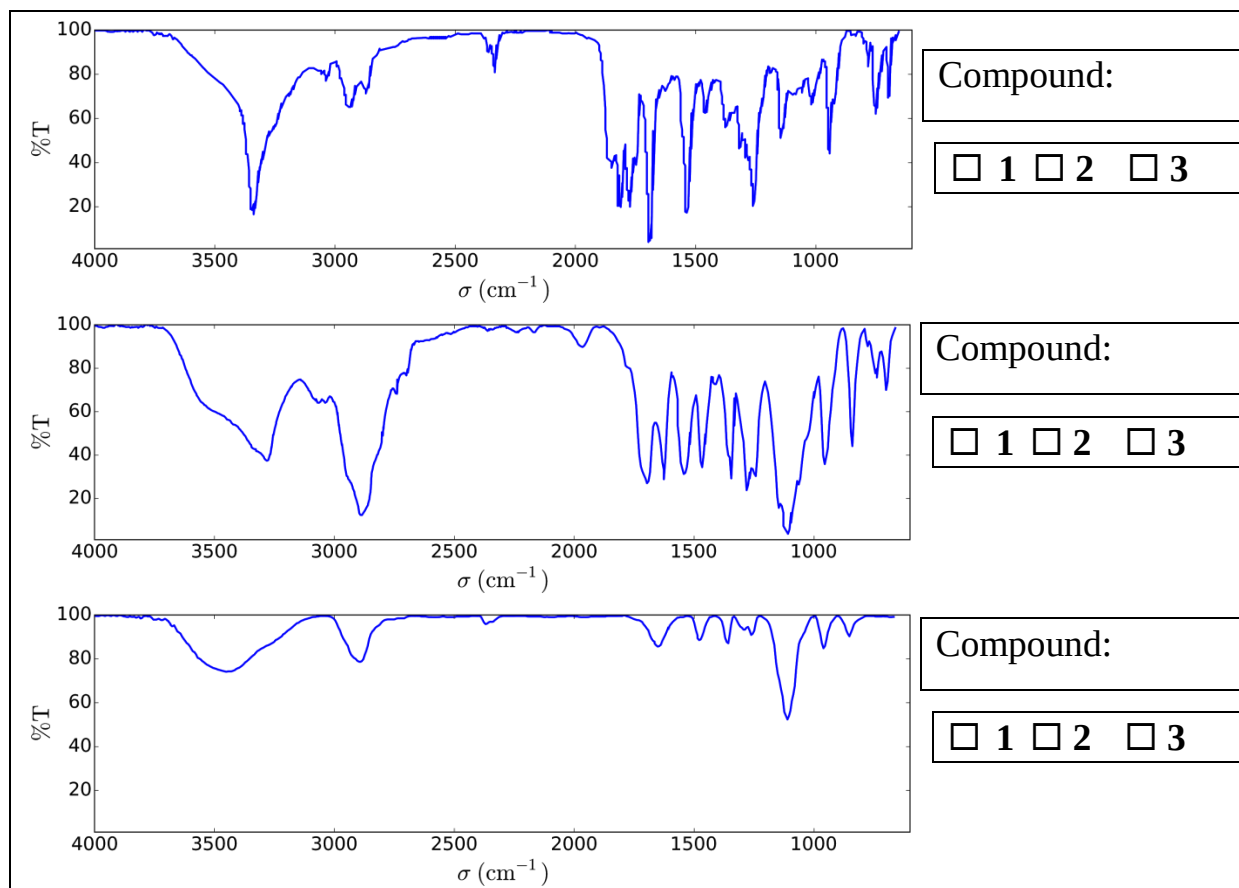


۳. ساختار حدواسط واکنش که در مرحله اول از افزایش ۱ به ۲ تشکیل می‌شود را رسم کنید. در مرحله دوم مکانیسم واکنش یک مولکول گازی، G ، تشکیل می‌شود. ساختار آن را رسم کنید.

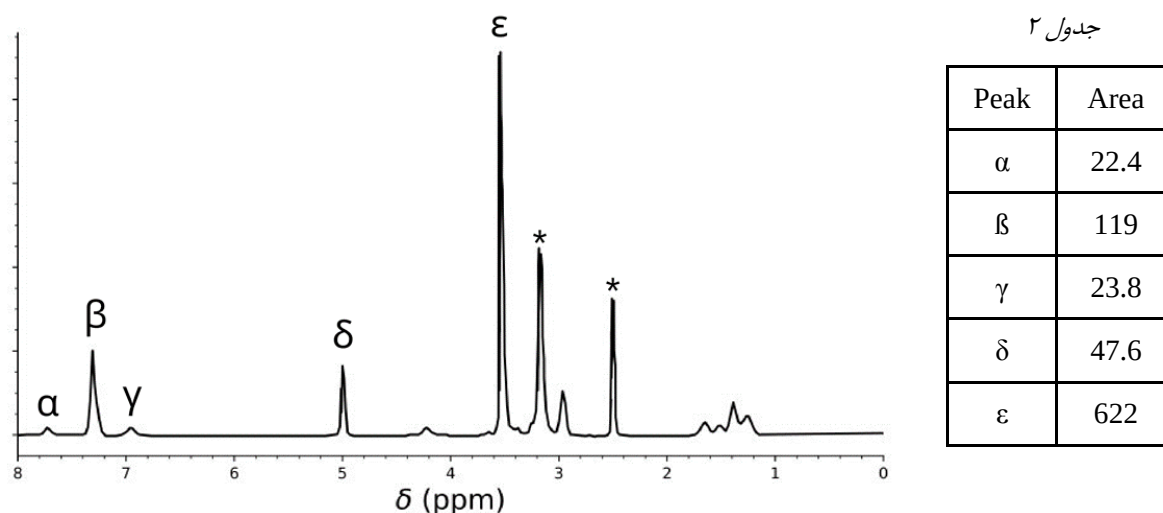


G:

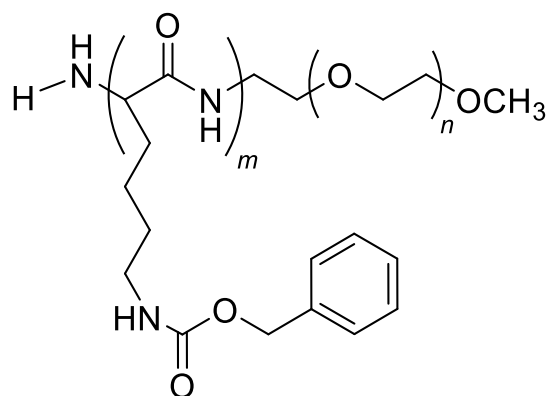
۴. از اندازه‌گیری‌های (IR) برای تعیین ویژگی‌های ساختاری ترکیبات استفاده می‌شود. هریک از طیف‌های IR زیر مربوط به کدام ترکیب است؟



۵. طیف ^1H NMR کوپلیمر ۳ (in $\text{DMSO}-d_6$, at 60°C , 500 MHz) در شکل ۱ نشان داده شده است. با استفاده از بخشی یا تمام سیگنال‌های NMR که سطح زیر پیک آن‌ها در جدول ۲ گزارش شده است و همچنین با استفاده از مقدار n که در سوال ۲ بدست آورده‌اید، میانگین عددی جرم مولی M_n را محاسبه کنید. برای انجام محاسبات خود دور گروه(های) اتمی که استفاده کردید دایره بکشید و علامت(های) مربوط به آن‌ها ($\alpha, \beta, \dots$) را بنویسید.



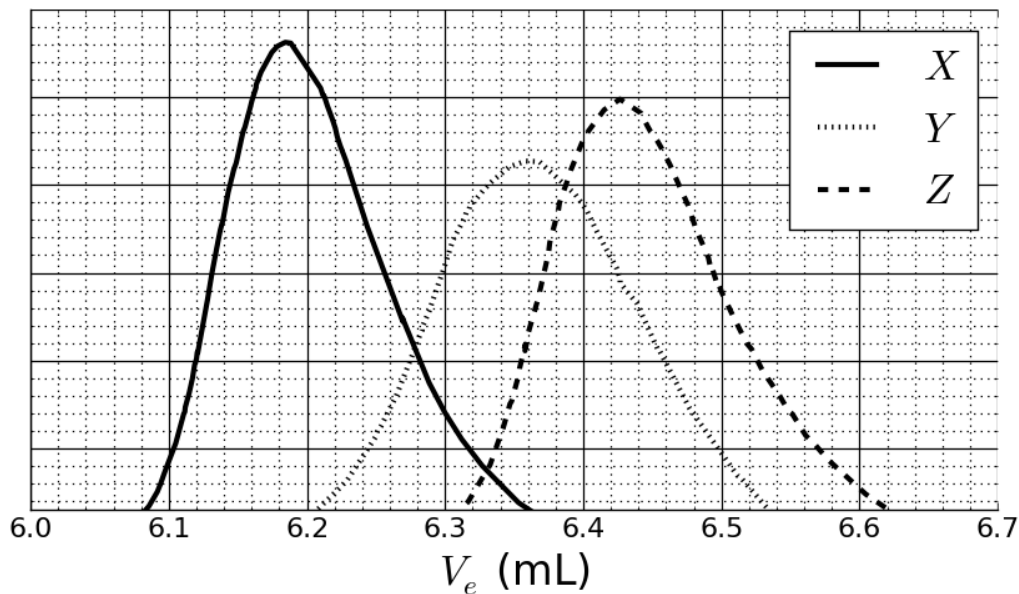
شکل ۱. سیگنال‌هایی که با * مشخص شده‌اند مربوط به حلال یا آب هستند.



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

جواب را تا دو رقم بعد از اعشار بنویسید.

از واکنش 1 با 2 در دمای $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، بعد از 20 ساعت کوپلیمر 3a، بعد از 25 ساعت کوپلیمر 3b و بعد از 30 ساعت کوپلیمر 3c بدست آمده است. نتایج حاصل از کروماتوگرافی (SEC) size-exclusion chromatography در شکل ۲ آمده است.



شکل ۲. کروماتوگرافی SEC برای ترکیب‌های 3a، 3b و 3c به صورت تابعی از حجم شستشو، V_e .

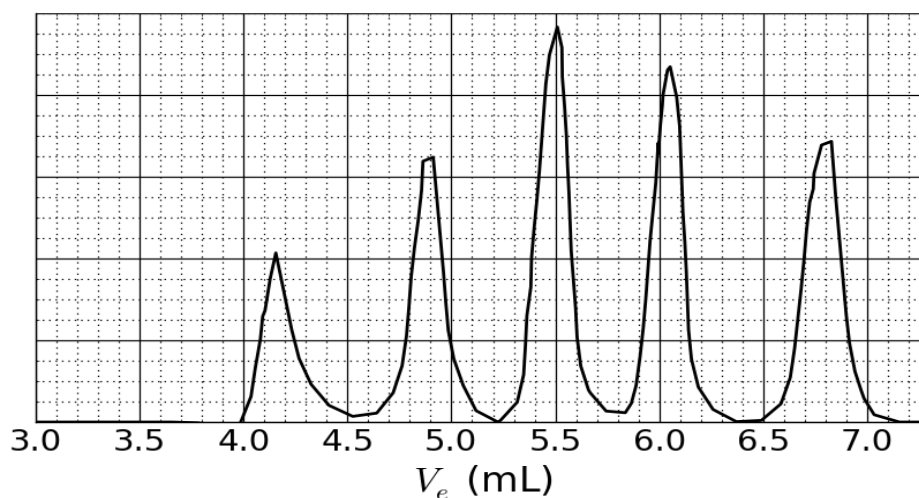
۶. سیگنال‌های شکل ۲ را به کوپلیمرهای 3a، 3b و 3c اختصاص دهید.

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

به منظور کالیبره کردن کروماتوگرام، مخلوطی از پلیمرهای استاندارد با جرم‌های مشخص:

(3, 30, 130, 700 and 7000 kg mol^{-1}) مطالعه شده است (شکل ۳).

لگاریتم جرم مولی تابع خطی از حجم شستشو V_e است.

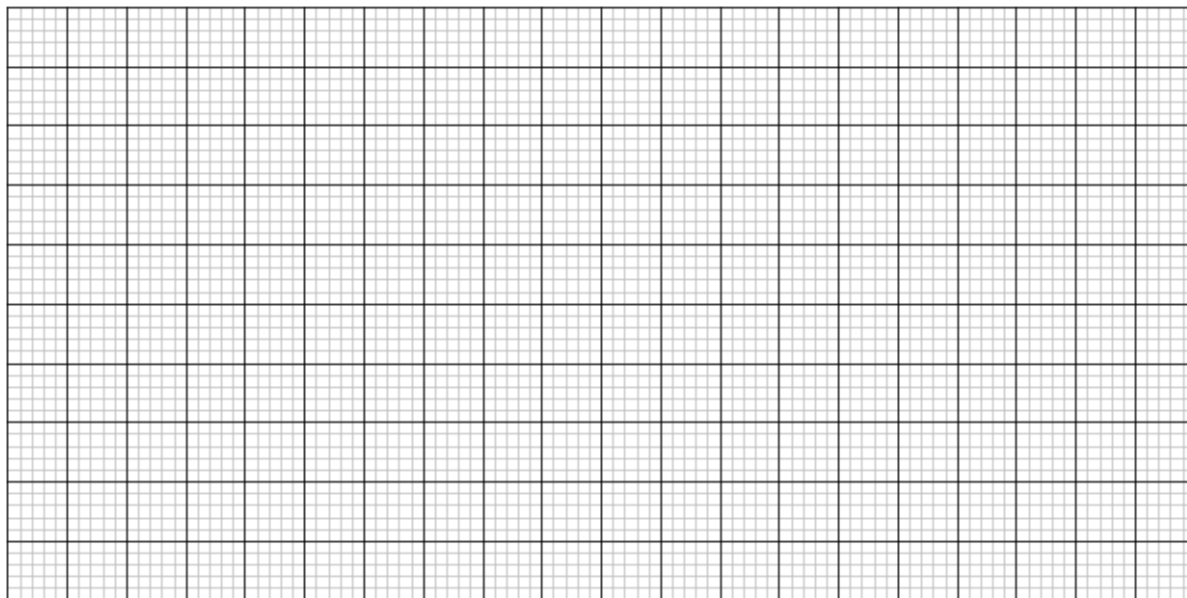


شکل ۳. کروماتوگرافی SEC برای مخلوط استاندارد.

۷. براساس منحنی‌های SEC در شکل‌های ۲ و ۳، مقدار V_e پلیمر که مربوط به منحنی X است را تعیین کنید و از آن برای تخمین درجه پلیمری شدن m مربوط به دسته دوم در پلیمر استفاده کنید. محاسبات خود را با جزئیات آن بنویسید. می‌توانید از یک ماشین حساب استفاده کنید یا یک نمودار رسم کنید.

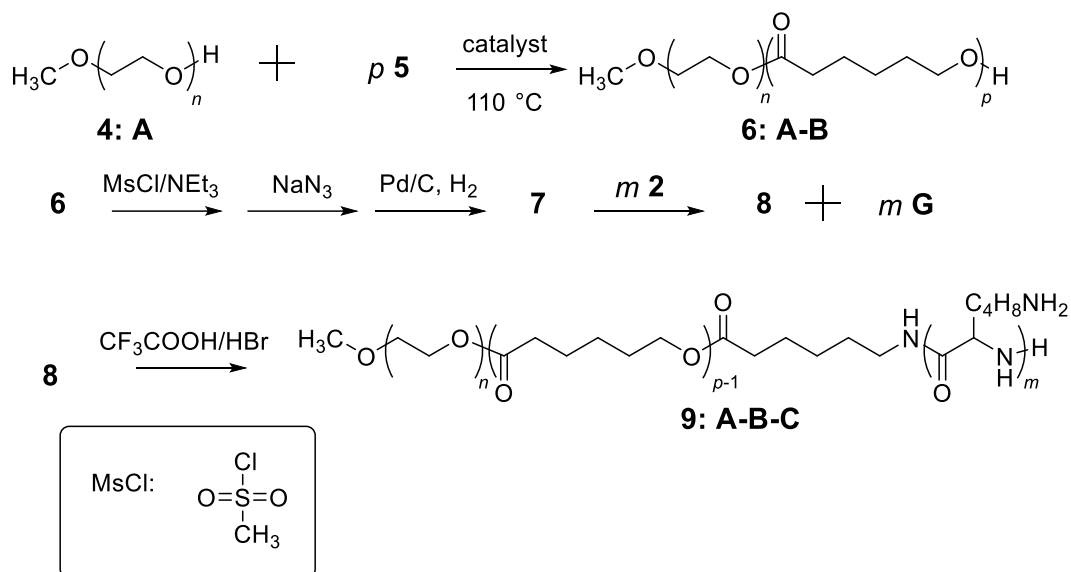
 $V_e =$

mL

 $m =$

سنتز کوپلیمر سه‌دسته‌ای

به منظور کاربردهای بیولوژیکی نظیر تشکیل میسل‌ها، کوپلیمر سه‌دسته‌ای **9** را می‌توان از طریق قرار دادن یک دسته میانی **B** با استفاده از مونومر **5** سنتز کرد.



۸. ساختار ترکیب‌های **5**، **7** و **8** را رسم کنید.

(محصول دیگری به جز **6:A-B** تشکیل نمی‌شود) **5**

(در مرحله نهایی یک گاز تشکیل می‌شود) **7**

8

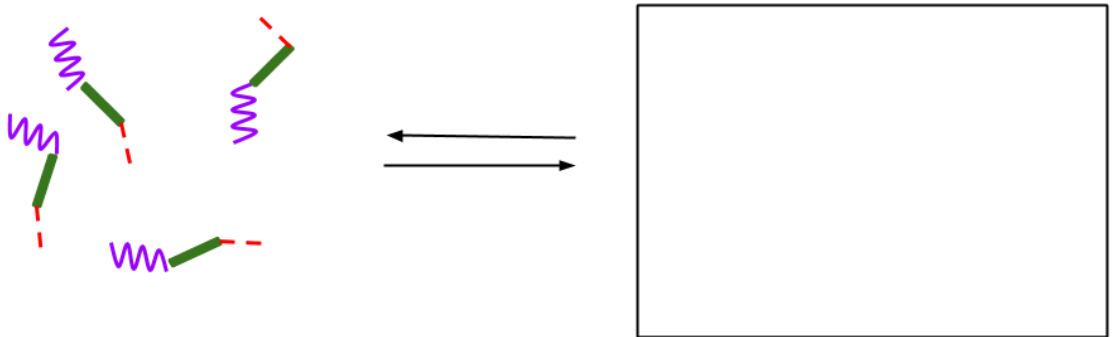
۹. کوپلیمرهای دسته‌ای Amphiphilic نظیر **A-B-C** کاربردهای پزشکی دارند، چون در آب ($\text{pH} = 7$) به صورت میسل‌ها خودآرایی می‌کنند و می‌توانند به عنوان حامل دارویی عمل کنند. به هردسته در ساختار کوپلیمر یک خاصیت نسبت دهید. شمایی از میسل فقط با استفاده از 4 زنجیر پلیمری رسم کنید.

A:	☐ hydrophobic	☐ hydrophilic
B:	☐ hydrophobic	☐ hydrophilic
C:	☐ hydrophobic	☐ hydrophilic

A 

B 

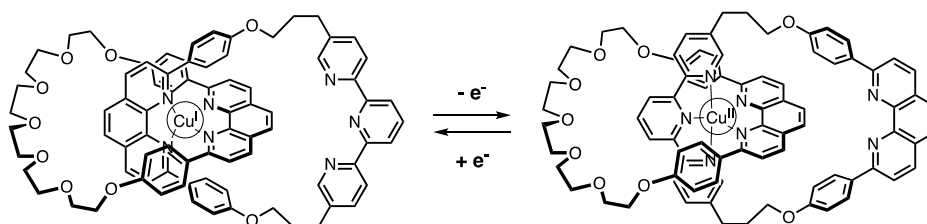
C 



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

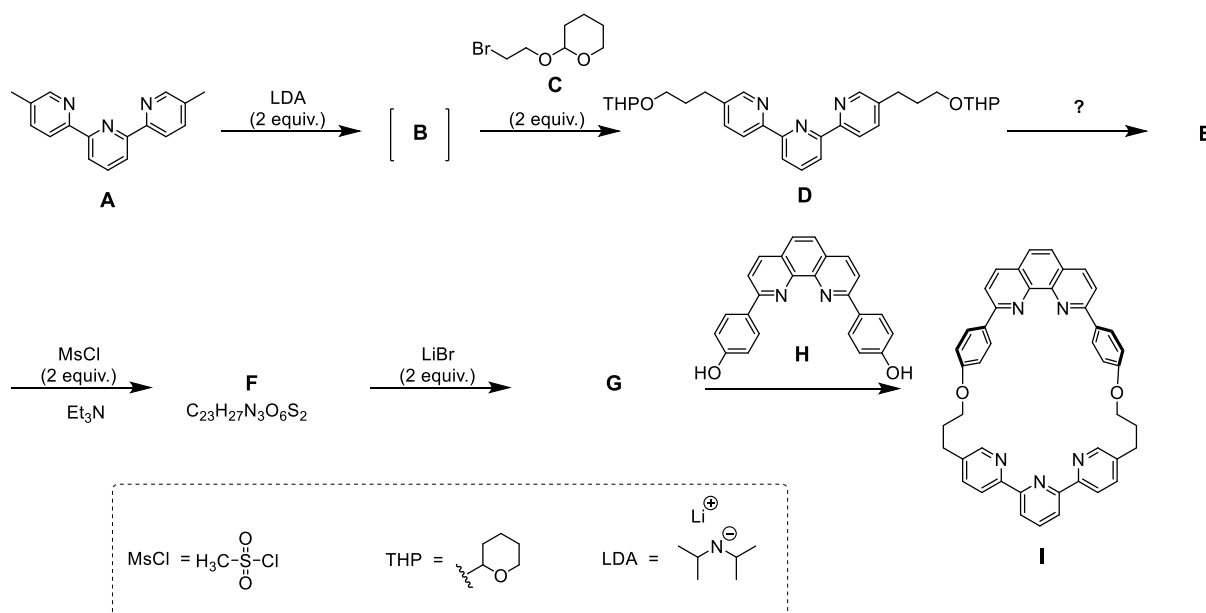
مسئله T7: حرکت حلقه در 2-catenane

در سال ۲۰۱۶، جایزه نوبل در شیمی به B. L. Feringa و J. F. Stoddart و J.-P. Sauvage به مولکولی تعلق گرفت. یک مثال از آن [2]catenane است؛ مولکولی که دو حلقه در هم قفل شده دارد. در این سیستم، یکی از حلقه‌های بزرگ (ماکروسیکل) یک لیگاند دو دندانۀ فنانترولین را شامل می‌شود و دومی شامل دو لیگاند: یکی فنانترولین و دیگری ترپیریدین است که یک لیگاند سه دندانۀ است. یک یون مس با یک لیگاند از هر حلقه کئوردینه می‌شود. بسته به حالت اکسایش مس (+I یا +II)، دو آرایش مولکولی حاصل می‌شود (شکل ۱).



شکل ۱. پایداری چندگانه یک حلقه در یک [2]catenane.

سنتز ماکروسیکل به صورت زیر است:



۱. ساختار B را رسم کنید.

B

۲. ساختارهای E, F و G را رسم کنید.

E

F

G

۳. انتخاب کنید با استفاده از شرایط در کدام گزینه(ها) E از D تهیه می شود:

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

۴. در استراتژی سنتزی، از MsCl به منظور تهیه کدام یک از موارد زیر استفاده می شود؟

- | | |
|---|------------------------|
| ☐ a leaving group | یک گروه ترک کننده |
| ☐ a protecting group | یک گروه محافظ |
| ☐ a deactivating group | یک گروه غیر فعال کننده |
| ☐ a directing group | یک گروه هدایت کننده |

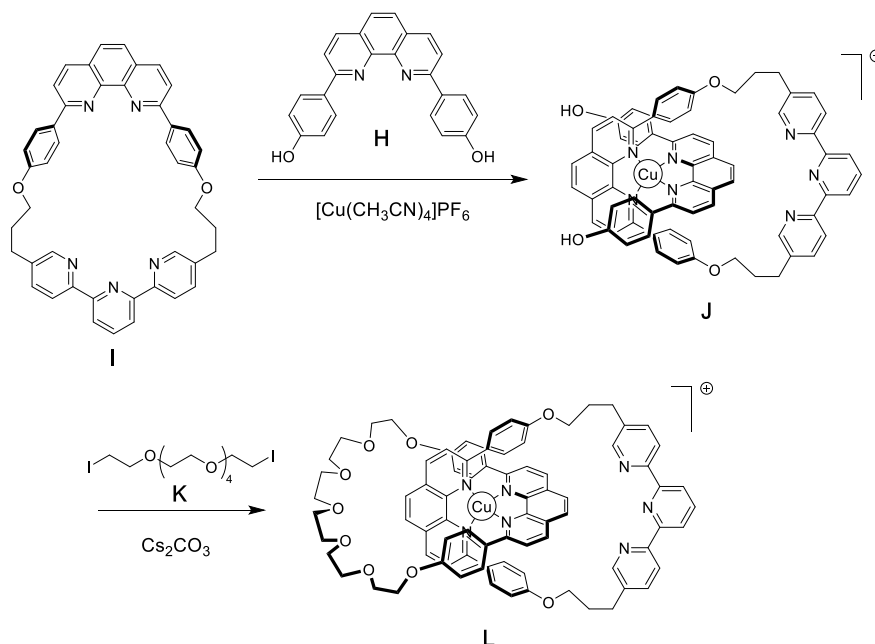
۵. ترکیب **G** از واکنش **F** و **LiBr** در استون بدست می‌آید. این واکنش کدام است:

- | | |
|--|------------------------------|
| ☐ electrophilic aromatic substitution | جایگزینی الکتروفیلی آروماتیک |
| ☐ nucleophilic aromatic substitution | جایگزینی نوکلئوفیلی آروماتیک |
| ☐ S _N 1 | |
| ☐ S _N 2 | |

۶. حالت گذار مرحله تعیین‌کننده سرعت واکنش $F \rightarrow G$ را به صورت سه بعدی (3D) رسم کنید. فقط یکی از مراکز واکنش را رسم کنید. زنجیر کربنی اصلی را می‌توان به صورت گروه R نمایش داد.

حالت گذار:

در سنتز **(L)** از **[2]catenane** اثر template کمپلکس مس استفاده می‌شود:



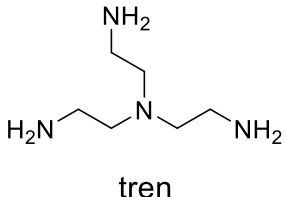
۷. آرایش الکترونی کامل را برای $Cu(0)$ در حالت پایه آن بنویسید. حالت اکسایش مس در کمپلکس **L** را تعیین کنید و آرایش الکترونی **Cu** در **L** را به فرم یون آزاد بنویسید.

Electronic configuration of Cu(0):	آرایش الکترونی Cu(0)
Oxidation state of Cu in J :	حالت اکسایش مس در J
Electronic configuration of Cu in J :	آرایش الکترونی مس در J

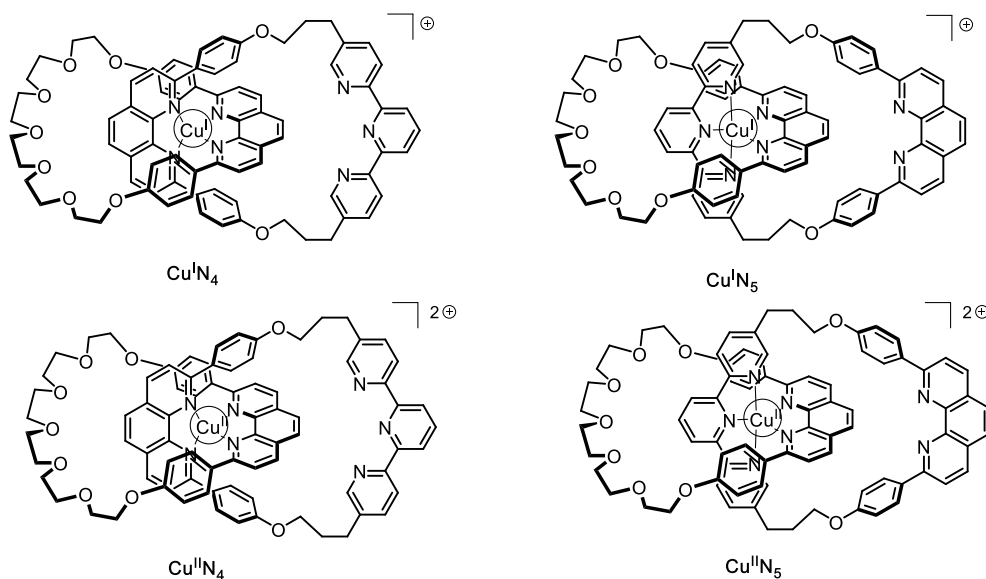
۸. ساختار هندسی یون مس در **L** کدام است؟ با فرض اینکه ساختار هندسی لیگاندها در اطراف مرکز مس ایده آل باشد، ترازهای الکترونی اربیتال‌های d را در میدان بلور رسم کنید. دیاگرام اوربیتالی رسم شده را پر کنید. بیشترین مقدار اسپین (S) این کمپلکس را بنویسید.

The geometry of Cu in L is:	ساختار هندسی Cu در L :
☐ Octahedral هشتوجهی ☐ Tetrahedral چهاروجهی ☐ Square planar مسطح مربعی ☐ Trigonal bipyramid دوهرمی مثلثی	
Splitting and filling of d orbitals:	شکافتگی و پر شدن اربیتال‌های d :
$S =$	

۹. در بین ترکیب‌های زیر کدام(ها) می‌توانند یون مس را از **L** خارج کنند تا catenane [2] به صورت آزاد به دست آید:

☐ CH_3CN ☐ NH_4PF_6 ☐ KCN ☐ tren	
--	--

در $[2]catenane$ **L**، یون مس می‌تواند در دو حالت اکسایش $(+I)$ یا $(+II)$ وجود داشته باشد و هر یک از آن‌ها فضای کنوردینانسی متفاوتی نشان می‌دهد. (به ترتیب، تترا- یا پنتا کنوردینه).



شکل ۲. حالت‌های $[2]catenane$.

پایداری کمپلکس‌های $Cu(I)$ را می‌توان با مقایسه حالت‌های الکترونی آن‌ها با گاز نجیب تشخیص داد.

۱۰. جاهای خالی را با یک عدد یا علامت تیک پر کنید:

The $Cu^I N_4$ complex has ... electrons in the coordination sphere of the metal.

کمپلکس $Cu^I N_4$ در فضای کنوردینانسی فلز تعداد ... الکترون دارد.

The $Cu^I N_5$ complex has ... electrons in the coordination sphere of the metal.

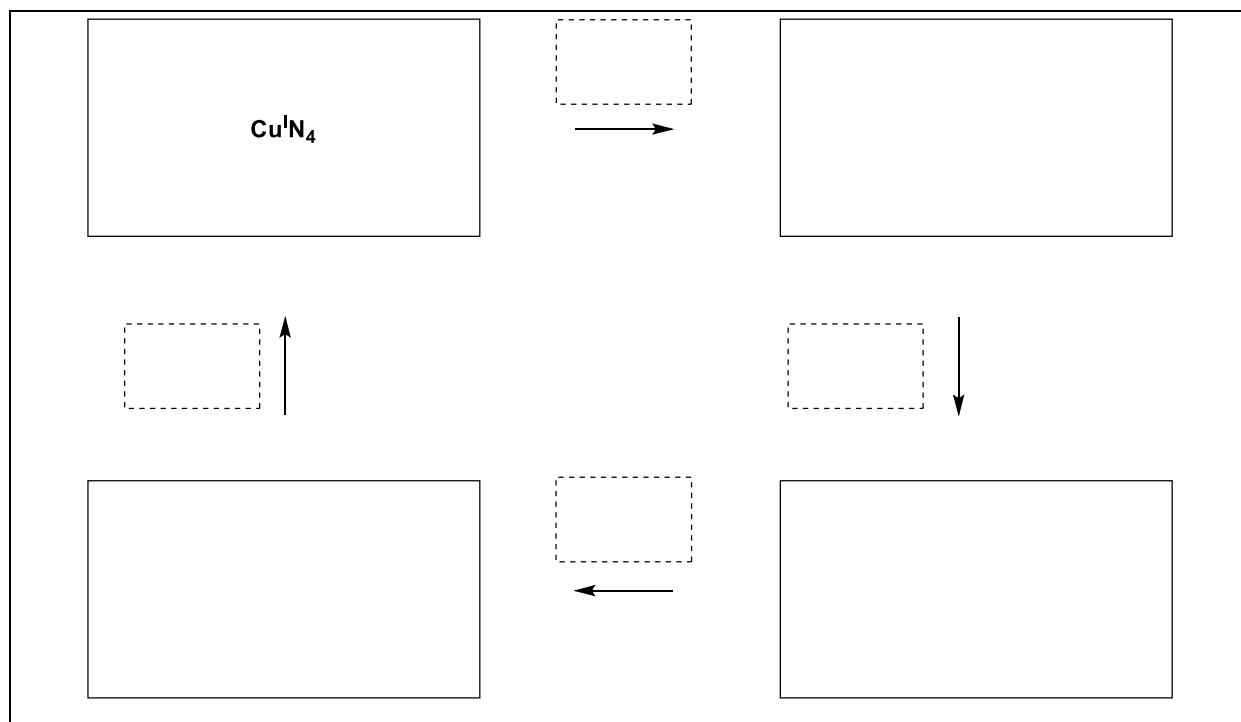
کمپلکس $Cu^I N_5$ در فضای کنوردینانسی فلز تعداد ... الکترون دارد.

The $Cu^I N_4$ complex is ☐ more / ☐ less stable than the $Cu^I N_5$ complex.

کمپلکس $Cu^I N_4$ نسبت به کمپلکس $Cu^I N_5$ پایداری بیشتر ☐ more یا پایداری کمتری ☐ less دارد.

۱۱. کادرهای خالی با خطوط ممتد را با علامت کمپلکس‌ها که در شکل ۲ نشان داده شده است پر کنید و با قرار دادن علامت‌های زیر در کادرهای خط‌چین، توالی را به منظور رسیدن به کنترل الکتروشیمیایی سیستم کامل کنید.

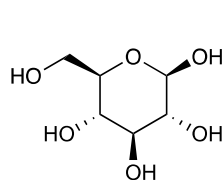
کادرهای خط‌چین: $\curvearrowright$ (برای نمایش چرخش) ، $+e^-$ ، $-e^-$



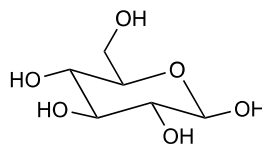
Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
T8	Points	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
6%	Score																

مسأله T8: شناسایی و سنتز inositols

در این سوال، ساختار سه بعدی “3D structure” و فرمول پرسپکتیو “perspective formula” را برای β -glucose در شکل زیر نمایش داده ایم.



3D structure

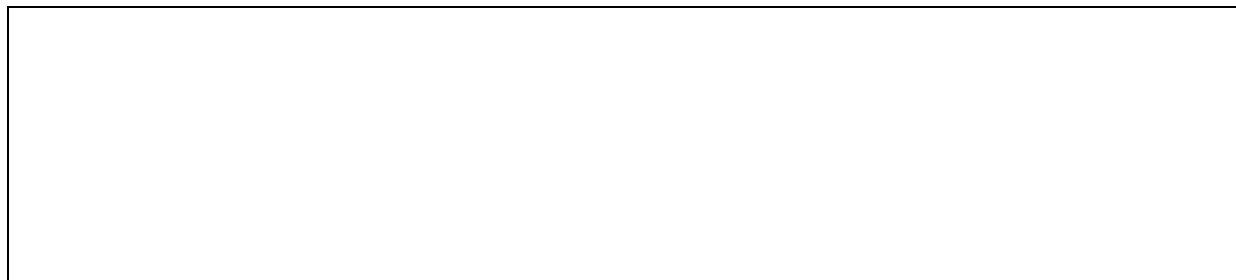


perspective formula

اینوسیتول ها (Inositols)، ترکیب های cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexols هستند. بعضی از این ترکیب ها که حلقه کربنی و شش عضوی دارند، به ویژه *myo*-inositol، در خیلی از فرایندهای بیولوژیکی دخالت دارند.

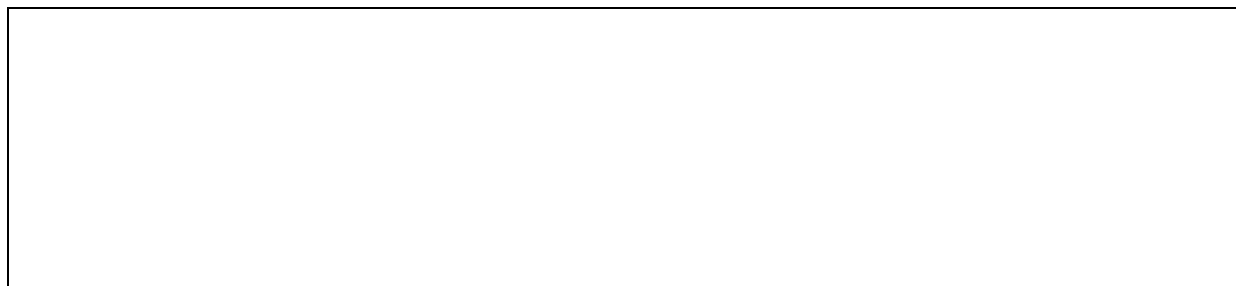
ساختار *myo*-inositol

۱. فرمول ساختاری اینوسیتول ها (inositols) را بدون در نظر گرفتن شیمی فضایی رسم کنید.



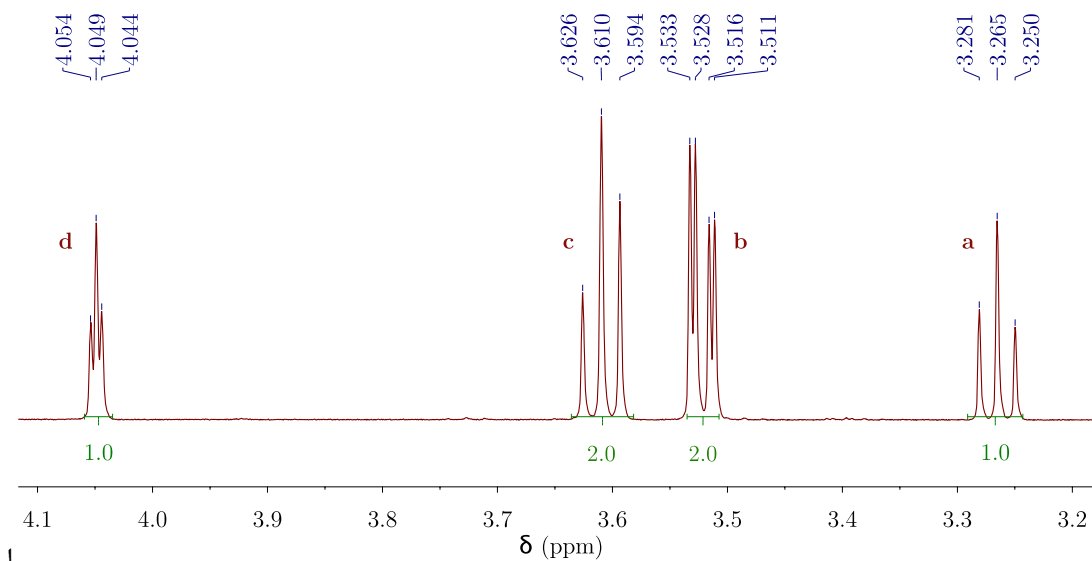
این خانواده از مولکول ها با در نظر گرفتن انانتیومرهای مختلف شامل ۹ ایزومر فضایی هستند.

۲. ساختار سه بعدی 3D تمام ایزومرهای فضایی که فعال نوری هستند را رسم کنید.



ساختار یک اینوسیتول مشخص که به آن *myo*-inositol گفته می شود در اینجا بررسی می شود. در این ترکیب فقط یکی از کنفورمرهای صندلی غالب می شود و ساختار آن را می توان از طیف ^1H NMR آن تشخیص داد. طیف زیر در

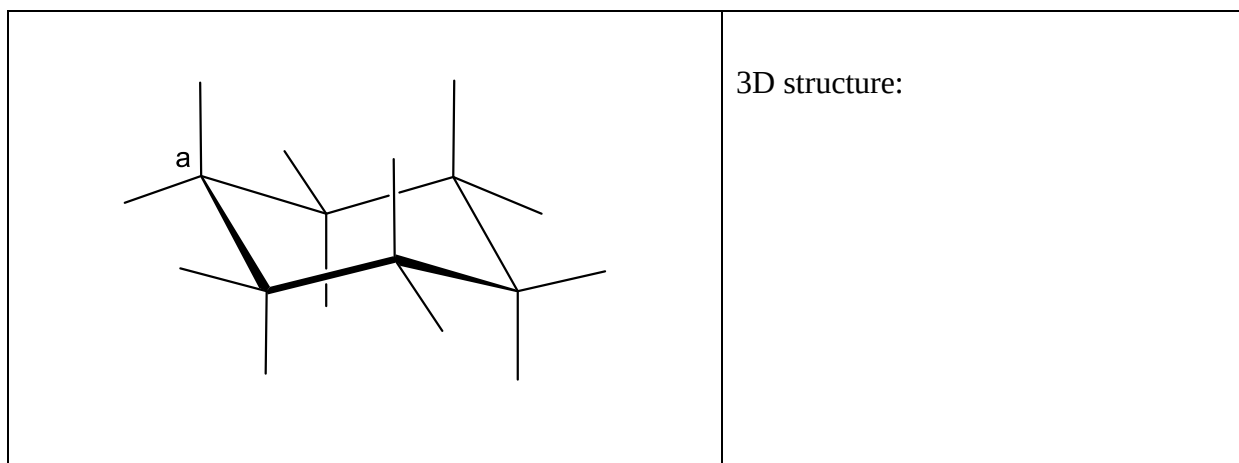
حلال D_2O و به کمک دستگاه 600 MHz به دست آمده است. هیچ سیگنال دیگری از ترکیب در طیف مشاهده نمی‌شود. انتگرال‌ها روی طیف و زیر هر سیگنال نمایش داده شده است.



۳. فرمول مولکولی ترکیب غالبی را که از *myo*-inositol در این شرایط به دست می‌آید و تعداد پروتون‌های آن مطابق با تعداد پروتون‌های مشاهده شده در طیف 1H NMR است، بنویسید.

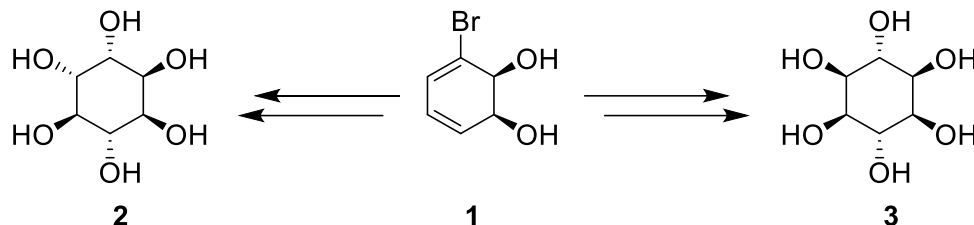
۴. براساس تعداد و انتگرال‌های سیگنال‌های پروتون، تعداد صفحه(های) تقارن موجود در این مولکول را بنویسید.

۵. نمایش پرسپکتیو زیر که مربوط به پایدارترین صورتبندی *myo*-inositol است را کامل کنید. سپس هر هیدروژن را با علامت‌های **a**, **b**, **c** یا **d** در طیف NMR بالا مشخص کنید. در نمایش زیر پروتون **a** باید روی کربن **a** باشد. ساختار سه‌بعدی آن را رسم کنید.



سنتز اینوسیتول‌ها

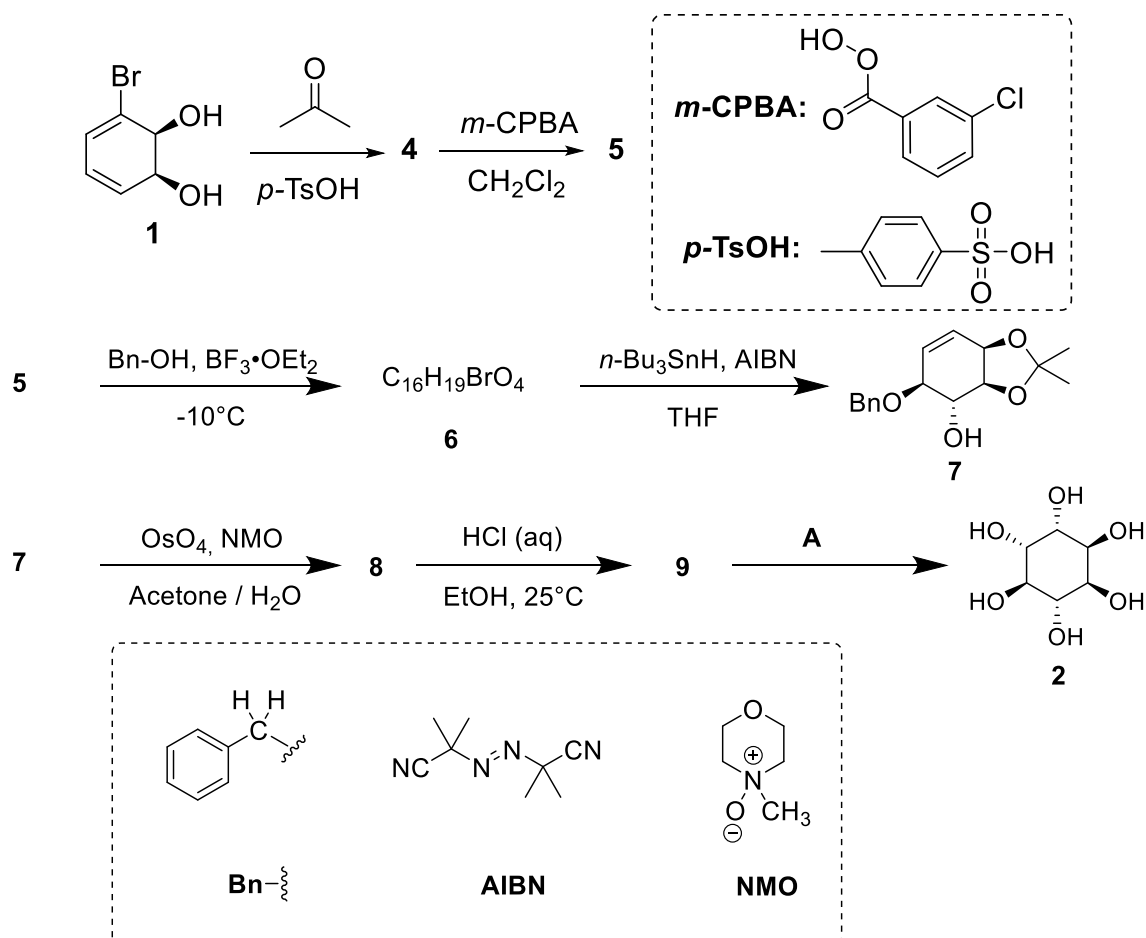
به منظور کاربردهای پزشکی، بعضی از مشتقات inositol phosphates در مقیاس بزرگ سنتز می‌شوند. ما سنتز اینوسیتول 2 از (1) bromodiol بررسی می‌کنیم.



۶. ارتباط(های) ساختاری درست بین 2 و 3 را انتخاب کنید.

- ☐ enantiomers
☐ epimers
☐ diastereomers
☐ atropoisomers

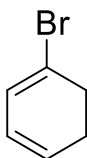
اینوسیتول 2 را می‌توان در ۷ مرحله از 1 سنتز کرد.



۷. ساختار سه‌بعدی ترکیب 4 را رسم کنید.

4

۸. واکنشی که منجر به تشکیل 5 می‌شود، روی پیوند دوگانه با بیش‌ترین دانسیته الکترونی انجام می‌شود. ساختار ترکیب 1-bromo-1,3-cyclohexadiene را که در پایین داده شده است و ساختار آن شبیه به 4 است در نظر بگیرید. دور پیوند دوگانه‌ای که بالاترین دانسیته الکترونی را دارد، دایره بکشید. تمام اثرات الکترونی مربوط به برم را با رسم ساختار(های) مجزا نمایش دهید.



۹. ساختار سه‌بعدی دیاسترئومر غالب 5 را رسم کنید.

5

۱۰. تعداد کل ایزومرهای فضایی ترکیب 5 را که احتمالاً با استفاده از این سنتز و با شروع از ترکیب خالص انانتیومری 1 به دست می‌آیند، بنویسید.

۱۱. برای مرحله 6 → 5، محصول دیگری با همان فرمول مولکولی می‌تواند تشکیل شود که با 6' نشان داده می‌شود. ساختارهای سه‌بعدی مربوط به 6 و 6' را رسم کنید.

6	6'
----------	-----------

۱۲. ساختارهای سه‌بعدی دیاسترئومرهای غالب **8** و **9** را رسم کنید.

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

۱۳. شرایط مناسب A برای به‌دست آوردن ترکیب **2** کدام گزینه(ها) است؟

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

۱۴. اگر در ترکیب **1** برم وجود نداشته باشد، ایزومر فضایی دیگری نیز علاوه بر ترکیب **2** به‌دست خواهد آمد. با در نظر گرفتن اینکه در نبود برم فضاگزینی واکنش‌ها در سنتز بدون تغییر باقی می‌ماند و تعداد اکی‌والان مواد نیز تغییر نمی‌کند، ساختار سه بعدی 3D این ایزومر فضایی را رسم کنید و بنویسید ارتباط ساختاری آن با **2** کدام است؟

☐ enantiomers
☐ epimers
☐ diastereoisomers
☐ atropoisomers

۱۵. در طول سنتز 2 از 1، در کدام مرحله(ها) گروه‌های محافظ یا گروه‌های هدایت کننده برداشته می‌شود؟

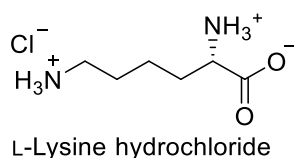
- ☐ 1 → 4
- ☐ 4 → 5
- ☐ 5 → 6
- ☐ 6 → 7
- ☐ 7 → 8
- ☐ 8 → 9
- ☐ 9 → 2

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

مسأله T9: سنتز levobupivacaine

بخش I

داروی bupivacaine یک بی‌حس‌کننده موضعی است که با نام Marcaine به‌فروش می‌رود و یکی از داروهای ضروری در لیست سازمان بهداشت جهانی است. اگرچه این دارو در حال حاضر به شکل مخلوط راسمیک استفاده می‌شود، مشخص شده است که یکی از انانتیومرهای آن که levobupivacaine نامیده می‌شود عوارض ضد قلب و عروقی کمتری دارد و بنابراین از فرم راسمات آن سالم‌تر است. Levobupivacaine را می‌توان از آمینواسید طبیعی L-lysine تهیه کرد.



۱. پیکربندی مطلق مرکز استرئوژنیک را در L-lysine hydrochloride تعیین کنید و برای پاسخ دادن، گروهها را به‌ترتیب تقدم آن‌ها مشخص کنید.

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

۲. پیشوند L در L-lysine پیکربندی نسبی را نشان می‌دهد. تمام عبارتهای درست را انتخاب کنید.

- ☐ All natural L-amino acids are levorotatory.
تمام L-آمینواسیدهای طبیعی چپ‌گرد هستند.

☐ Natural L-amino acids can be levorotatory or dextrorotatory.
L-آمینواسیدهای طبیعی می‌توانند چپ‌گرد یا راست‌گرد باشند.

☐ All natural L-amino acids are (S).
تمام L-آمینواسیدهای طبیعی (S) هستند.

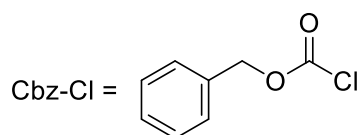
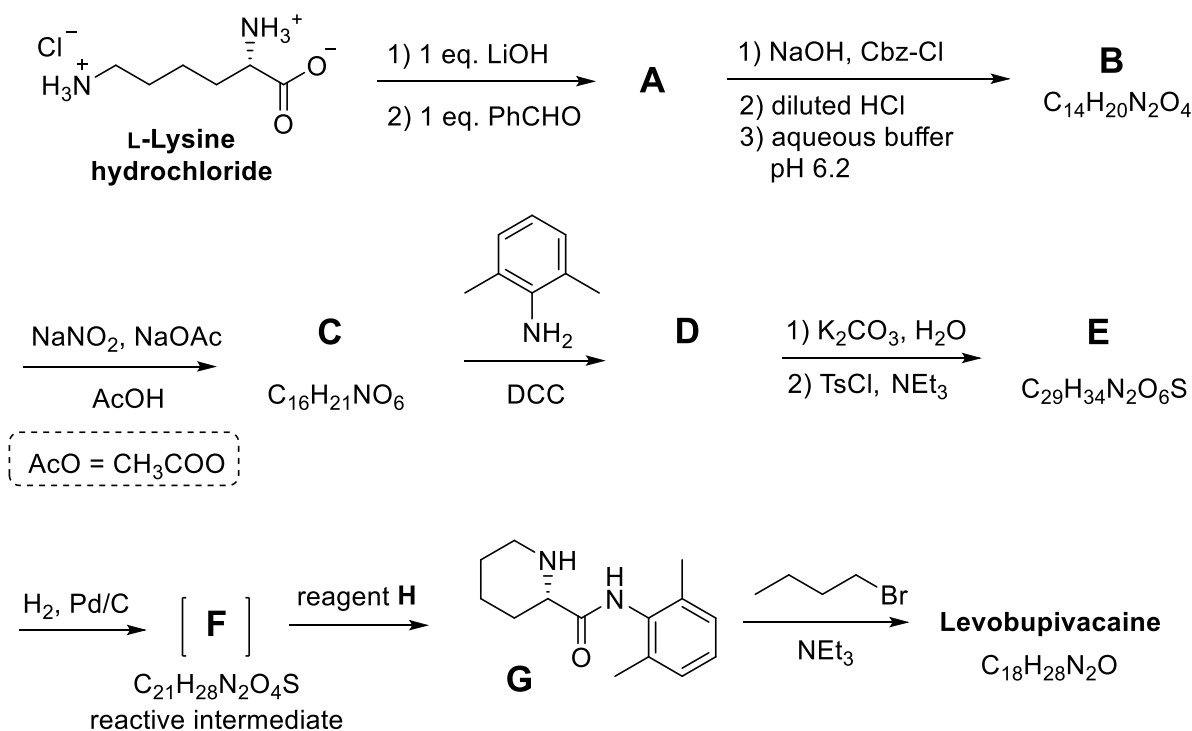
☐ All natural L-amino acids are (R).
تمام L-آمینواسیدهای طبیعی (R) هستند.

اغلب مایلیم که فقط یکی از گروه‌های آمینی در L-lysine واکنش دهد. یک نمک Cu^{2+} با مقدار اضافی از محلول آبی هیدروکسید می‌تواند به صورت گزینشی فعالیت یکی از گروه‌های آمینی را حذف کند. بعد از اینکه کمپلکس تشکیل شد، فقط گروه NH_2 که تشکیل کمپلکس نداده است برای واکنش در دسترس است.

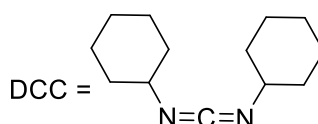
۳. با در نظر گرفتن اینکه L-lysine به‌عنوان یک لیگاند دودندانه عمل می‌کند و اینکه دو L-lysine با یک یون Cu^{2+} در حضور محلول آبی هیدروکسید کئوردینه می‌شوند، ساختار کمپلکس حدواسط را رسم کنید.

کمپلکس

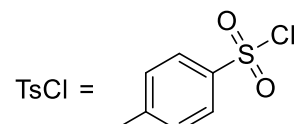
خوشبختانه، در سنتز levobupivacaine که در شکل زیر نشان داده شده است، همان گروه آمینی حتی بدون حضور نمک Cu^{2+} واکنش می‌دهد.



(benzyloxycarbonyl chloride)



(N,N'-dicyclohexylcarbodiimide)



(p-toluenesulfonyl chloride)

از این قسمت به بعد می‌توانید از علامت‌های اختصاری که در شمای بالا نشان داده شده است استفاده کنید.

۴. ساختار ترکیب **A** را با در نظر گرفتن شیمی فضایی رسم کنید.

A

۵. واکنش تبدیل L-lysine به **A** کدام است؟ (جواب(های) مناسب را انتخاب کنید):

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

۶. ساختار ترکیب‌های **B–F** را با در نظر گرفتن شیمی فضایی رسم کنید.

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$

C $C_{16}H_{21}NO_6$

D

E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$

F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$

۷. نقش DCC در تبدیل **C** → **D** کدام است؟

- ☐ Protecting group for the amino group. گروه محافظ برای گروه آمینی.
- ☐ Protecting group for the hydroxy group. گروه محافظ برای گروه هیدروکسی.
- ☐ Activating agent for the amide bond formation. واکنشگر فعال کننده برای تشکیل پیوند آمیدی.

۸. از TsCl در سنتز استفاده می شود تا کدام واکنش را امکان پذیر کند؟

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

۹. تمام واکنشگرهایی که می توانند به عنوان واکنشگر **H** استفاده شوند را علامت بزنید:

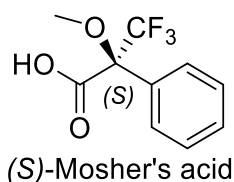
- | | |
|---|---------------------------------------|
| ☐ diluted HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K_2CO_3 | ☐ H_2SO_4 |
| ☐ diluted $KMnO_4$ | ☐ diluted NaOH |
| ☐ $SOCl_2$ | ☐ PCl_5 |

۱۰. ساختار levobupivacaine را با در نظر گرفتن شیمی فضایی رسم کنید.

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

بخش II

برای سنتز levobupivacaine به L-lysine خالص انانتیومری نیاز است. یک روش معمول برای تأیید خلوص انانتیومری آمینواسیدها، تبدیل کردن آن‌ها به آمیدها با استفاده از Mosher's acid است (ساختار ایزومر (S) آن را در پایین ببینید).



۱۱. ساختار آمیدی که از واکنش گروه α -آمینو در L-lysine با (S)-Mosher's acid حاصل می‌شود، رسم کنید. شیمی فضایی هر مرکز کایرال را به‌طور واضح نمایش دهید.

۱۲. از واکنش lysine راسمیک و (S)-Mosher's acid چند محصول تشکیل می‌شود؟ (فرض کنید که فقط گروه α -آمینو در lysine واکنش می‌دهد).

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

۱۳. روش(هایی) را انتخاب کنید که به کمک آن(ها) بتوان به‌طور کمی خلوص انانتیومری lysine را بعد از واکنش با (S)-Mosher's acid تعیین کرد.

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