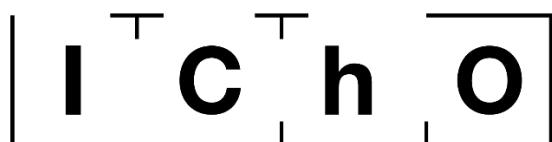


THEORETICAL EXAM



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

Making science together!

2019-07-26



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

General instructions

- ข้อสอบทฤษฎีมี 70 หน้า
- ให้เริ่มทำข้อสอบได้ทันทีที่มีคำสั่ง Start
- มีเวลา 5 ชั่วโมงในการทำข้อสอบ
- ต้องเขียนผลและคำตอบทั้งหมดด้วยปากกาในบริเวณที่จัดให้ในข้อสอบเท่านั้น การเขียนคำตอบบริเวณอื่นจะไม่ได้รับการพิจารณา
- ถ้าต้องการกระดาษทด ให้ใช้พื้นที่ด้านหลังข้อสอบ โปรดจำไว้ว่าคำตอบที่อยู่นอกเหนือพื้นที่ที่จัดไว้ให้จะไม่ได้รับการพิจารณา
- ให้ใช้ปากกาและเครื่องคิดเลขที่จัดให้เท่านั้น
- สามารถขอข้อสอบต้นฉบับภาษาอังกฤษทางการได้ ทั้งนี้เพื่อให้อธิบายได้ดีขึ้นเท่านั้น
- ถ้าต้องการออกจากห้องสอบ (เข้าห้องน้ำหรือดื่มน้ำหรือกินของว่าง) ให้ยกแผ่น IChO card ที่สอดคล้อง ผู้ดูแลห้องสอบจะเป็นผู้พานักเรียนไป
- สำหรับคำถามแบบเลือกตอบ: ถ้านักเรียนต้องการเปลี่ยนคำตอบ จะต้องระบายกล่องคำตอบให้เต็ม แล้วจากนั้นสร้างกล่องคำตอบใหม่ข้างกล่องเดิม
- ผู้ดูแลห้องสอบจะประกาศเตือน 30 นาทีก่อนคำสั่ง Stop
- เมื่อมีคำสั่ง Stop ต้องหยุดทำข้อสอบทันที การไม่ปฏิบัติตามเพียงครั้งนาทีหรือนานกว่านั้น จะถือว่า การสอบภาคทฤษฎีเป็นโมฆะ
- หลังคำสั่ง Stop ให้เก็บข้อสอบกลับเข้าในซองใส่ข้อสอบและรออยู่ที่นั่งสอบของตนเอง ผู้ดูแลห้องสอบ จะมาปิดซองข้อสอบต่อหน้านักเรียน และเก็บซองข้อสอบไป

โชคดีเถอะ!

Table of Contents

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

Problem T1: Infinite well and butadiene	(6%)	p. 8
Problem T2: Hydrogen production by water-splitting	(7%)	p. 14
Problem T3: About silver chloride	(5%)	p. 21
Problem T4: From black powder to the discovery of iodine	(7%)	p. 27
Problem T5: Complexes for the formation of nanomachines	(8%)	p. 34
Problem T6: Characterization of a block-copolymer	(8%)	p. 44
Problem T7: Ring motion in a [2]catenane	(6%)	p. 53
Problem T8: Identification and synthesis of inositols	(6%)	p. 60
Problem T9: Synthesis of levobupivacaine	(7%)	p. 66

Physical constants and equations

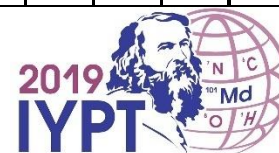
In these tasks, we assume the activities of all aqueous species to be well approximated by their respective concentration in mol L⁻¹. To further simplify formulas and expressions, the standard concentration $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ is omitted.

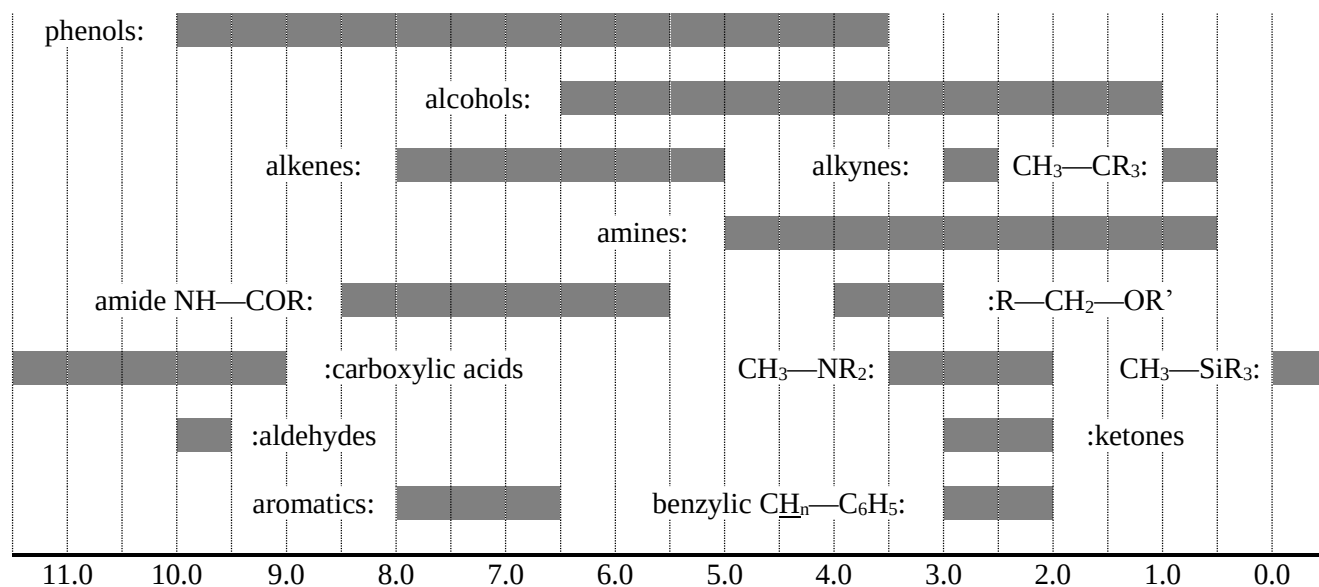
Avogadro's constant:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universal gas constant:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Standard pressure:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmospheric pressure:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$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

Periodic table

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

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

eq = equatorial, ax = axial

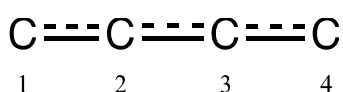
IR spectroscopy table

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

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

Problem T1: Infinite well and butadiene

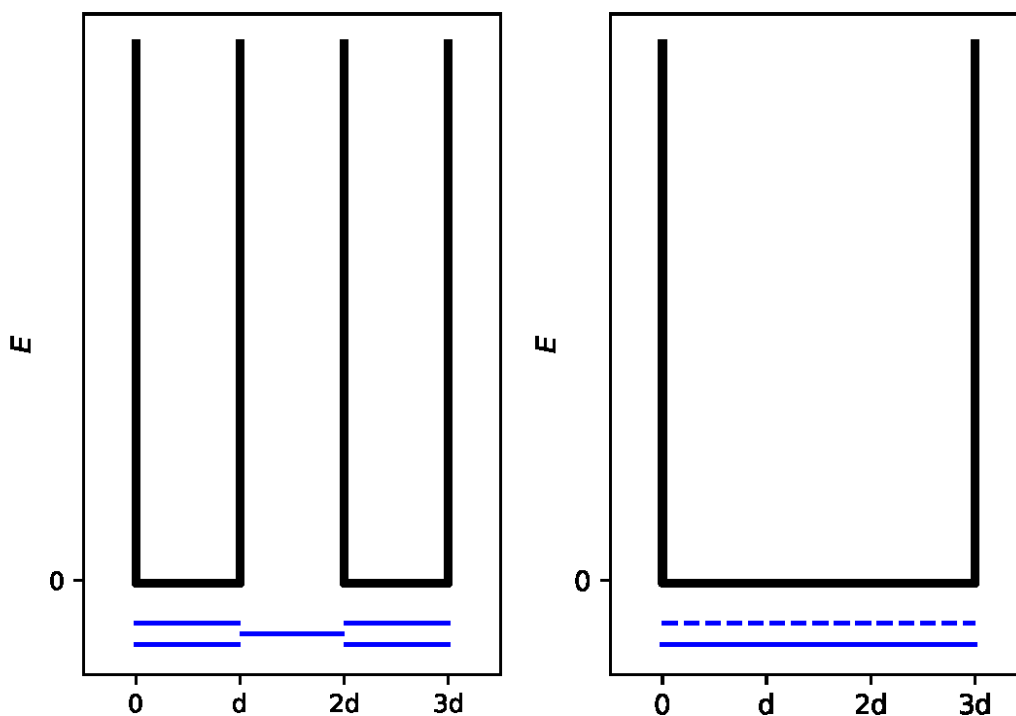
โครงสร้างของ buta-1,3-diene ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) มักจะถูกเขียนในลักษณะที่เป็นพันธะเดี่ยวสลับคู่ อย่างไรก็ตามจะพบว่ากลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารดังกล่าวจะไม่สอดคล้องกับโครงสร้างที่เป็นพันธะเดี่ยวสลับคู่ แต่กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารดังกล่าวจะสามารถอธิบายได้ดีกว่าโดยอาศัยการกระจายตัวของ π electrons ในทั้งสามพันธะ



โดยเมื่อพิจารณาระบบนี้แบบกล่อง 1 มิติ (1D box หรือแบบ infinite well) ซึ่งอิเล็กตรอนอยู่อย่างอิสระ จะสามารถคำนวณพลังงานของอิเล็กตรอนจำนวน 1 ตัวภายใต้ความยาวของ infinite well ที่มีความยาว L ได้จากสมการ

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \text{ เมื่อให้ } n \text{ คือ จำนวนเต็มบวกที่มีค่าไม่เท่ากับศูนย์}$$

1. เมื่อศึกษาโมเดลที่แตกต่างกัน 2 แบบ (คือแบบ localized และแบบ delocalized) ให้นักเรียน วาด ระดับพลังงานที่ต่ำสุด (E_n) อย่างน้อย 3 ระดับของ แต่ละโมเดล ดังแสดงในแผนภาพด้านล่าง โดยแต่ละแผนภาพต้องแสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของแต่ละระดับพลังงาน (energy levels) ในโมเดลเดียวกันและความแตกต่างของแต่ละระดับพลังงานของทั้ง 2 โมเดล



Model 1 (« localized »): π electrons อยู่ประจำที่ในพันธะและสัมพันธ์กับสอง infinite potential wells ที่แยกจากกันโดยแต่ละ potential well มีความกว้าง d

Model 2 (« delocalized »): π electrons สามารถเคลื่อนที่ไปทั่วทั้งโมเลกุล ซึ่งอยู่ภายใต้ infinite potential well เดียวที่มีความกว้าง $3d$

2. **บรรจุ** π electrons ลงในระดับพลังงานของโมเดล 1 ในแผนภาพด้านบน และ **คำนวณ** หาพลังงานรวมของ π electrons ในโมเดล 1 โดยให้คำตอบอยู่ในรูปของ h , m_e และ d

$$E(1) =$$

3. **บรรจุ** π electrons ลงในระดับพลังงานของโมเดล 2 ในแผนภาพด้านบน และ **คำนวณ** หาพลังงานรวมของ π electrons ในโมเดล 2 โดยให้คำตอบอยู่ในรูปของ h , m_e และ d .

$$E(2) =$$

พลังงานคอนจูเกชัน (conjugation energy) คือ พลังงานของรวมของ π electrons ลบด้วยผลรวมของพลังงานในโมเลกุลของ ethylene เมื่อพิจารณาจำนวนอิเล็กตรอนให้เท่ากัน

4. แสดงวิธีการคำนวณ พลังงานคอนจูเกชัน (ΔE_c) ของโมเลกุล butadiene โดยให้คำตอบอยู่ในรูปของ h , m_e และ d .

$$\Delta E_c =$$

โมเดล 1 และ 2 เป็นโมเดลอย่างง่าย โดยเมื่อพิจารณาโครงสร้างอย่างละเอียดดังแสดงด้านล่าง

5. วาด โครงสร้าง resonance อีก 3 โครงสร้างของโมเลกุล butadiene ลงในตารางด้านล่าง (โดยให้ใช้รูปแบบของโครงสร้างลิวอิส)

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

เพื่อพิจารณาขนาดของอะตอมคาร์บอน โมเดล 2 ได้ถูกดัดแปลงให้เป็นโมเดล 3 โดยมีรายละเอียดดังนี้

- ความกว้างของ well ในโมเดล 3 มีขนาดเท่ากับ L และอยู่ระหว่างพิกัด 0 ถึง L
- ตำแหน่งของอะตอมคาร์บอนอยู่ที่ตำแหน่ง $L/8$, $3L/8$, $5L/8$ และ $7L/8$

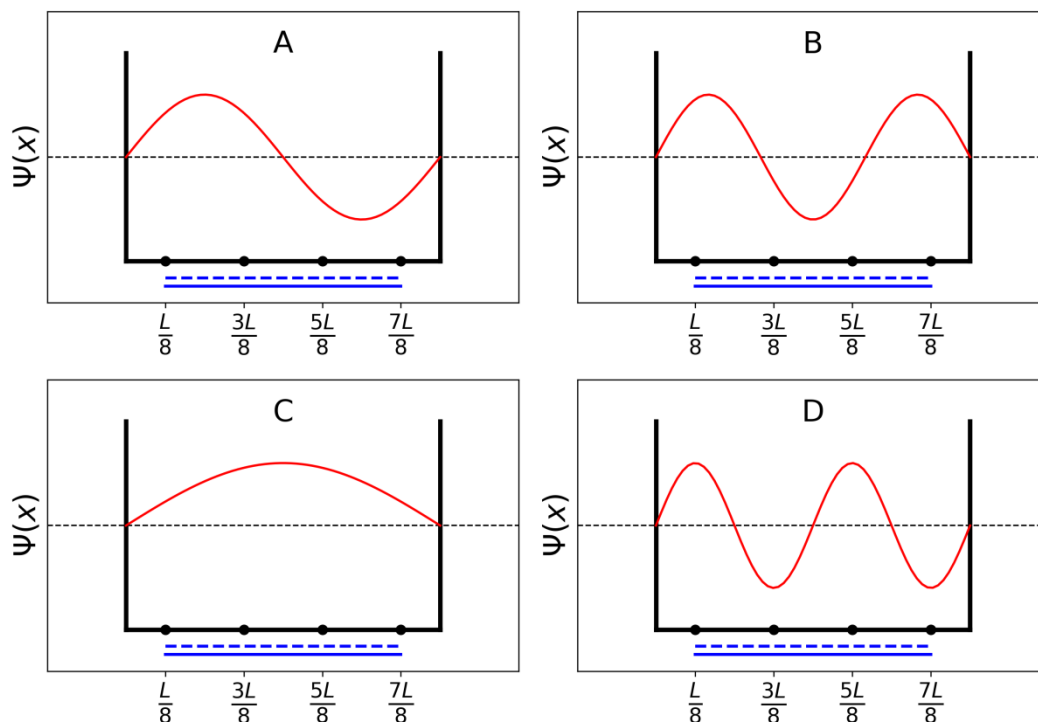
สำหรับแต่ละระดับ n , จะพิจารณา π wavefunction ได้ดังสมการ

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

และ π electron density ของแต่ละระบบที่มี π electrons จำนวน N ตัวได้ดังสมการ

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

โดย π wavefunctions ทั้ง 4 ฟังก์ชันจะแสดงถึง molecular orbitals ของระบบ π แสดงอยู่ในภาพด้านล่าง (ไม่ได้เรียงตามลำดับพลังงาน)



6. ให้เรียงลำดับพลังงานของ π wavefunctions ทั้ง 4 (E_A , E_B , E_C และ E_D) จากต่ำไปสูง

< < <

7. เลือกตอบตัวอักษร (A, B, C หรือ D) ของออร์บิทัลที่ใช้ในการบรรจุอิเล็กตรอนในโมเลกุล butadiene

8. จากโมเดล 3, แสดงคำตอบของ π wavefunctions ψ_n สำหรับ occupied levels ที่ตำแหน่ง 0, $L/4$ และ $L/2$, สำหรับ $n = 1$ และ $n = 2$, โดยให้คำตอบอยู่ในรูปของ L

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

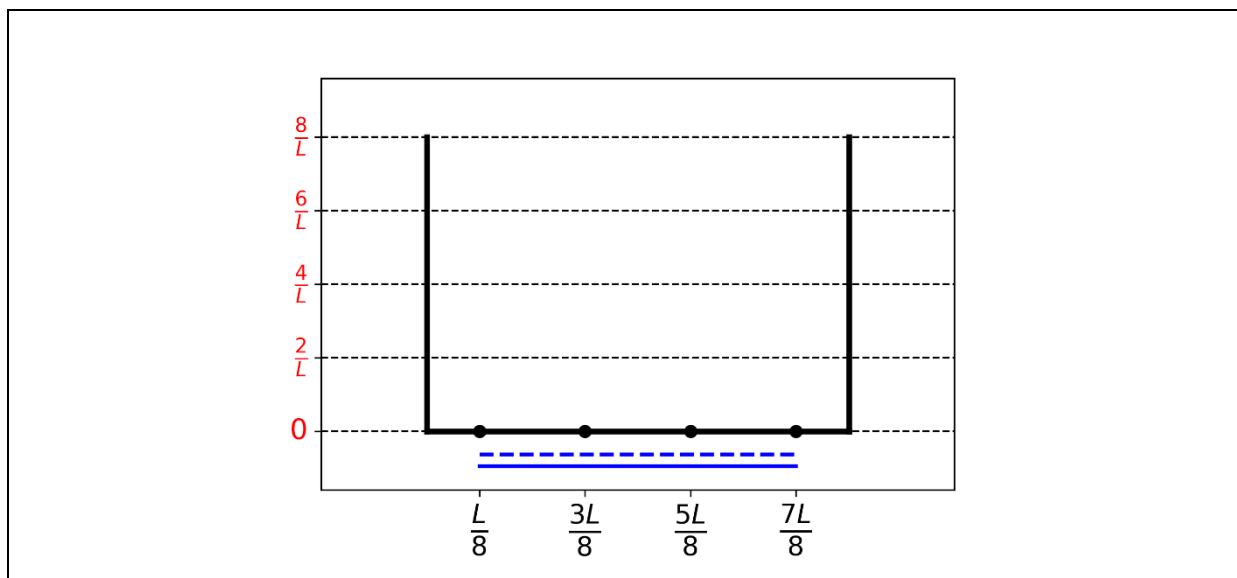
9. จากโมเดล 3, แสดงคำตอบของ π electron density ที่ตำแหน่ง 0, $L/4$ และ $L/2$.

$$\rho(0) =$$

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

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

10. วาดเส้นกราฟที่แสดงถึง π electron density ระหว่าง 0 และ L



11. เรียงลำดับความยาวพันธะ CC (ใช้สัญลักษณ์ B1, B2, ..., B5) จากน้อยไปมาก โดยให้ใช้สัญลักษณ์ = หรือ < โดย

- B1: C1C2 ในโครงสร้าง butadiene
- B2 : C2C3 ในโครงสร้าง butadiene
- B3 : C3C4 ในโครงสร้าง butadiene
- B4 : CC ในโครงสร้าง ethane
- B5 : CC ในโครงสร้าง ethene

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											

Problem T2: Hydrogen production by water-splitting

ข้อมูล:

สารประกอบ	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

แก๊สไฮโดรเจน (H₂) สามารถถูกนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทางเลือกเพื่อป้องกันการปลดปล่อยของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้มาจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงฟอสซิล ดังนั้นการลดต้นทุนและลดผลกระทบทางด้านสิ่งแวดล้อมในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนจึงเป็นสิ่งที่ท้าทายมากในปัจจุบัน กระบวนการแยกสลายน้ำจึงเป็นเทคโนโลยีที่มีศักยภาพสูงที่จะสามารถนำมาใช้ในการผลิตแก๊สไฮโดรเจนได้ในอนาคต

1. จงเขียนสมการที่ดุลแล้วของกระบวนการแยกสลายน้ำในสถานะของเหลว โดยสัมประสิทธิ์ที่แสดงจำนวนโมล (stoichiometric coefficient) ของน้ำมีค่าเท่ากับ 1

2. จงใช้ข้อมูลเชิงอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic data) ที่กำหนดให้เท่านั้น ในการ คำนวณ เพื่อแสดงว่าปฏิกิริยาที่ได้แสดงไว้ในข้อที่ 1. สามารถเกิดขึ้นได้เชิงอุณหพลศาสตร์ที่ 298 K หรือไม่

แสดงวิธีการคำนวณ:

ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เชิงอุณหพลศาสตร์หรือไม่?

☐ ได้ ☐ ไม่ได้

กระบวนการแยกสลายน้ำสามารถทำได้โดยใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วจุ่มลงในน้ำที่มีฤทธิ์เป็นกรด แล้วนำไปต่อกับแบตเตอรี่ (รูปที่ 1) หลังจากนั้นจะพบฟองแก๊สเกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าทั้งสอง

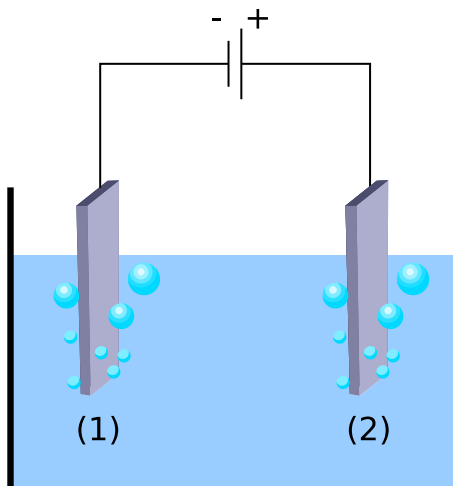


Fig. 1 – Water-splitting electrochemical cell.

3. จงเขียนครึ่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าที่ดุลแล้วที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้าแต่ละขั้ว

ขั้วไฟฟ้าที่ (1):

ขั้วไฟฟ้าที่ (2):

4. จงใช้ข้อมูลเชิงอุณหพลศาสตร์ (thermodynamic data) ที่กำหนดให้ (หรือข้อมูลที่คำนวณได้ในข้อที่ 2)

เปรียบเทียบ ค่าความต่างศักย์ที่ต้องให้แก่ขั้วไฟฟ้า ($\Delta E_{\text{applied}}$) กับค่าความต่างศักย์ทางทฤษฎี (ΔE_{th}) (จะต้องคำนวณ) เพื่อที่จะทำให้กระบวนการแยกสลายน้ำเกิดขึ้นได้ที่ 298 K โดยกำหนดให้สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทุกตัวอยู่ในสภาวะมาตรฐาน พร้อมทั้งเขียนเครื่องหมายกากบาทลงในกล่องสี่เหลี่ยมเพื่อระบุสภาวะที่เหมาะสมและระบุค่าความต่างศักย์ทางทฤษฎีที่คำนวณได้เป็นตัวเลขทศนิยม 3 ตำแหน่ง

แสดงวิธีการคำนวณ:

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

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

โดย $\Delta E_{\text{th}} = \dots\dots\dots \text{V}$ (ทศนิยม 3 ตำแหน่ง)

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

ถ้านักเรียนไม่สามารถคำนวณหาค่า ΔE_{th} ได้ ให้นักเรียนใช้ค่า 1.200 V ในการคำนวณข้อถัดไป

ในการทำการทดลอง ค่าความต่างศักย์ที่ให้เพื่อใช้ในการแยกสลายน้ำจะต้องมีค่ามากกว่าค่าทางทฤษฎี ค่าความต่างศักย์ต่ำสุดเพื่อใช้ในการแยกสลายน้ำ ($\Delta E_{\min}$) ขึ้นอยู่กับชนิดของขั้วแอโนด เมื่อใช้ Pt เป็นขั้วแคโทด ดังแสดงในตารางที่กำหนดให้ด้านล่าง

ขั้วแอโนด	$\Delta E_{\min}$ (V)
IrO_x	1.6
NiO_x	1.7
CoO_x	1.7
Fe_2O_3	1.9

ผลต่างระหว่าง $\Delta E_{\min}$ และ ΔE_{th} แสดงถึงการสูญเสียประสิทธิภาพของเซลล์เคมีไฟฟ้า

5. **จงเขียน**สูตรในการคำนวณหาค่า power efficiency (η_{elec}) ของเซลล์เคมีไฟฟ้า (เศษส่วนของ power ที่ใช้สำหรับกระบวนการแยกสลายน้ำ) โดยใช้ค่า ΔE_{th} และ $\Delta E_{\min}$ ในการคำนวณ พร้อมทั้ง**คำนวณ**ค่า power efficiency ของกระบวนการแยกสลายน้ำ เมื่อใช้ Pt เป็นขั้วแคโทด และ Fe_2O_3 เป็นขั้วแอโนด และ**ระบุ**ขั้วแอโนดที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด

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

Power efficiency เมื่อใช้ Pt และ Fe_2O_3 เป็นขั้วไฟฟ้า:

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

ขั้วแอโนดที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด:

ถ้านักเรียนไม่สามารถคำนวณหา η_{elec} ได้ ให้นักเรียนใช้ค่า $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ ในการคำนวณข้อถัดไป

ปฏิกิริยาเชิงแสงโดยตรงเป็นทางเลือกหนึ่งที่สามารถนำมาใช้แทนกระบวนการทางเคมีไฟฟ้าเพื่อแยกสลายน้ำได้ โดยสารกึ่งตัวนำที่ใช้จะต้องถูกกระตุ้นด้วยแสง

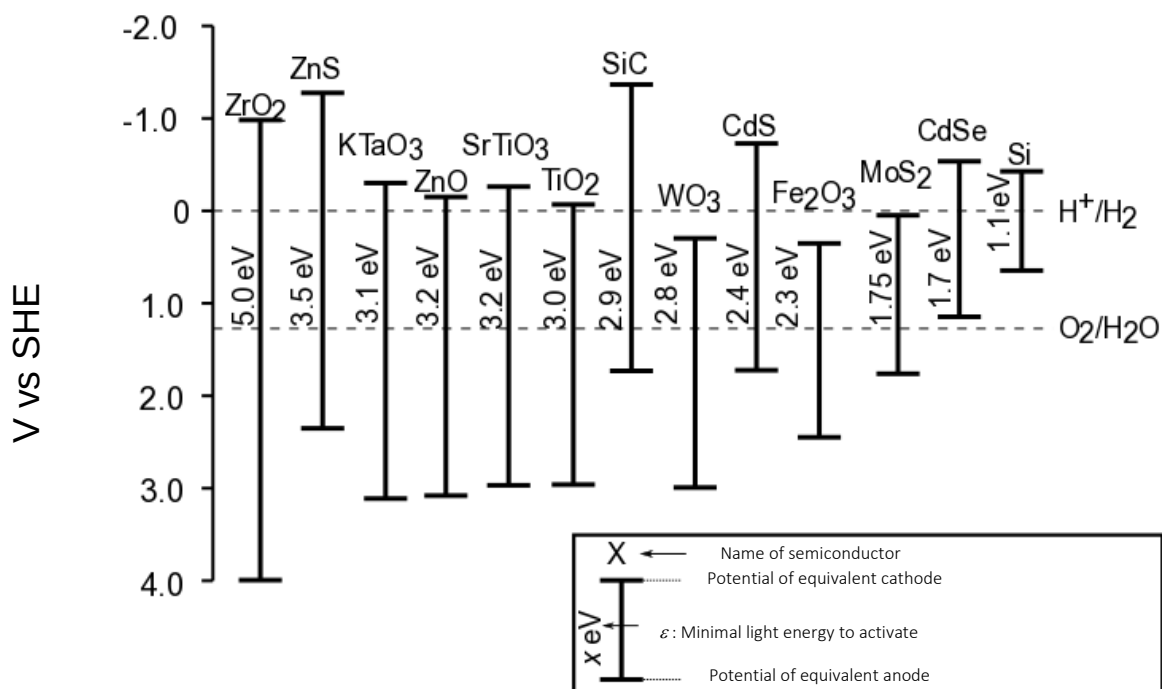


Fig. 2 – Activation condition and equivalent electrode potentials of different semiconductors. Dashed lines correspond to water oxidation and reduction potentials. SHE = Standard Hydrogen Electrode

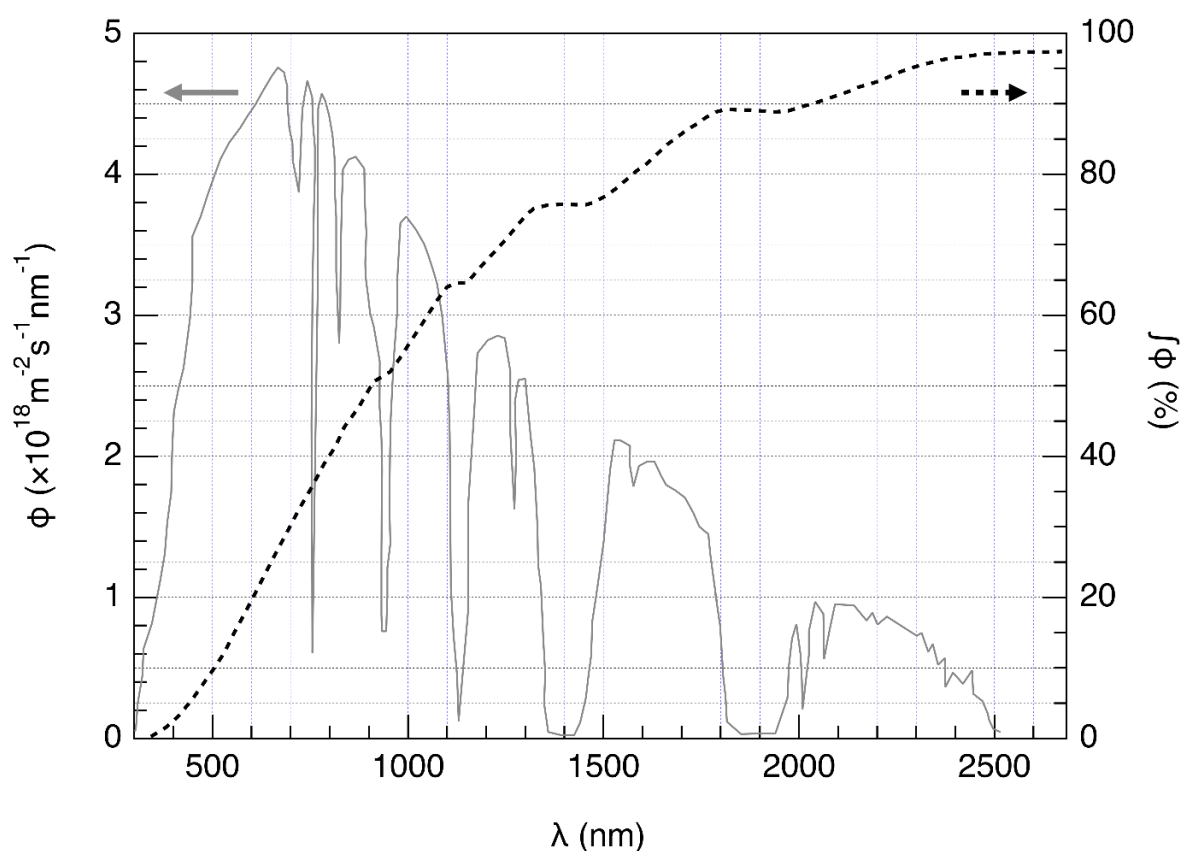


Fig. 3 – Left axis: Spectral distribution of the solar photon flux ϕ . The photon flux is the number of photons per unit area per unit time arriving on the semiconductor. Right axis and dashed line: cumulative photon flux (i.e. fraction of the photon flux with smaller wavelength).

6. **จงประมาณ**ค่าเศษส่วน (fraction) ของ photon flux ที่สามารถกระตุ้นสารกึ่งตัวนำต่อไปนี้: TiO_2 , CdS , Si พร้อมทั้ง**ระบุสมการและหน่วย**ที่ใช้ในการคำนวณ

แสดงวิธีการคำนวณ:

	เศษส่วน (fraction) ของ photon flux โดยประมาณ
TiO_2	%
CdS	%
Si	%

การกระตุ้นสารกึ่งตัวนำจะทำให้ค่าศักย์ไฟฟ้าตรงพื้นผิว (surface potentials) เปลี่ยนไป ซึ่งจะเห็นได้จากผลต่างของค่าความต่างศักย์ของขั้วไฟฟ้าทั้งสองชนิด

7. ใช้ข้อมูลในรูปที่ 2 ในการ**เลือก**สารกึ่งตัวนำที่กำหนดให้ต่อไปนี้ (สามารถเลือกได้มากกว่า 1 ข้อ) เมื่อถูกกระตุ้นแล้วสามารถนำมาใช้ได้ทั้งขั้วแอโนดและขั้วแคโทดสำหรับกระบวนการแยกสลายน้ำได้

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

8. จงเลือกสารกึ่งตัวนำที่สามารถนำมาใช้ได้ทั้งขั้วแอโนดและขั้วแคโทดที่มีประสิทธิภาพมากที่สุดสำหรับกระบวนการแยกสลายน้ำโดยใช้ปฏิกิริยาเชิงแสง

ปฏิกิริยาการเกิดแก๊ส H_2 และ O_2 เมื่อใช้สารกึ่งตัวนำที่ถูกกระตุ้นด้วยแสงที่ $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ และ P_{atm} โดยกำลังแสงที่ใช้กระตุ้น $P = 1.0\text{ kW m}^{-2}$ และพื้นที่ผิวของขั้วไฟฟ้า $S = 16\text{ mm}^2$ จะสามารถผลิตแก๊ส H_2 ปริมาตร $V = 0.37\text{ cm}^3$ ภายในเวลา $\Delta t = 1$ ชั่วโมง

9. จงคำนวณค่า power efficiency (η_{direct}) ของกระบวนการแยกสลายน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาเชิงแสงโดยตรงดังกล่าว

แสดงวิธีการคำนวณ:

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

ถ้านักเรียนไม่สามารถคำนวณหาค่า η_{direct} ได้ ให้นักเรียนใช้ค่า $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ ในการคำนวณข้อถัดไป

กระบวนการเปลี่ยนพลังงานแสงอาทิตย์ไปเป็นแก๊สไฮโดรเจนจะเกิดขึ้นได้ทั้งสองแบบ: แบบแรกคือเกิดจากปฏิกิริยาเชิงแสงโดยตรงและแบบที่สองคือเกิดจากปฏิกิริยาเชิงแสงทางอ้อม ซึ่งกระบวนการที่เกิดจากปฏิกิริยาเชิงแสงทางอ้อมนั้นจะต้องคำนึงถึงประสิทธิภาพของ photovoltaic panel ที่ต่อกับ electrolyzer ด้วย โดยประสิทธิภาพของ photovoltaic panel (η_{panels}) ในท้องตลาดจะมีค่าประมาณ 20%

10. เปรียบเทียบค่า power efficiencies ทั้งสองแบบ (η_{direct} และ η_{indirect}) เมื่อใช้ Fe_2O_3 และ Pt เป็นตัวไฟฟ้าสำหรับกระบวนการแยกสลาย

แสดงวิธีการคำนวณ:

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

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

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

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

Problem T3: About silver chloride

ข้อมูลที่ 298 K:

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

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

Potentials เมื่อเทียบกับ standard hydrogen electrode:

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

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

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

ข้อความ (quotes) ที่เสนอโดย Louis Joseph Gay-Lussac (นักเคมีและฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศส, 1778–1850) ที่เกี่ยวข้องกับคุณสมบัติต่าง ๆ ของซิลเวอร์คลอไรด์

Quote A: silver chloride ซึ่งเป็นของแข็งสีขาวขุ่น สามารถเตรียมได้ง่ายจากการเท กรดไฮโดรคลอริก ลงใน สารละลายซิลเวอร์ไนเตรต

Quote B: เกลือซิลเวอร์คลอไรด์ไม่มีรสชาติเนื่องจากไม่สามารถละลายได้

Quote C: สารประกอบซิลเวอร์คลอไรด์ไม่สามารถละลายได้ในแอลกอฮอล์และในสถานะที่เป็นกรด ยกเว้น กรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น (conc. HCl) จะละลายได้ในทันที

Quote D: ในทางตรงกันข้ามสารประกอบซิลเวอร์คลอไรด์จะละลายได้ดีมากในสารละลายแอมโมเนีย

Quote E: เราสามารถทำให้สารประกอบซิลเวอร์คลอไรด์ปรากฏกลับมาอีกครั้ง โดยการเติมกรดไปทำปฏิกิริยากับแอมโมเนีย

Quote F: เมื่อใช้ภาชนะที่ทำด้วยเงินเพื่อระเหยน้ำทะเล เราจะได้สารประกอบโซเดียมคลอไรด์ที่บริสุทธิ์ โดยมีของผสมที่เป็นของแข็งสีขาวขุ่นปะปนอยู่ด้วย

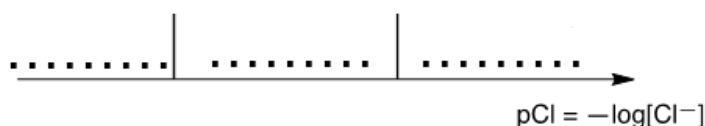
1. จาก Quote A: ให้เขียนสมการเคมีที่ดุลแล้วของการเกิด AgCl(s)

2.จาก Quote B: ให้คำนวณ สภาพละลายได้ (solubility, s) ในหน่วย mol L^{-1} ของ AgCl(s) ในน้ำที่ 298 K

แสดงวิธีการคำนวณ

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

3.จาก Quote C: ในสภาวะที่มีคลอไรด์ไอออนเข้มข้นสูงจะมีอัตราส่วนของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างไอออนเป็น 1:2 จากแผนภาพด้านล่างเมื่อ $p\text{Cl}$ เพิ่มขึ้นจากซ้ายไปขวา ($p\text{Cl}$ increasing from left to right) ให้นักเรียนเติมสปีชีส์ของสาร (สารหรือสปีชีส์ของสารหรือของแข็ง)ที่มีส่วนประกอบของซิลเวอร์ ที่พบได้ในปริมาณมากที่สุดในช่วง $p\text{Cl}$ นั้นๆ โดยไม่จำเป็นต้องระบุค่า $p\text{Cl}$ (place in each domain the silver-containing species that is predominant)



Quote D: เมื่อเติมแอมโมเนียลงไปในซิลเวอร์คลอไรด์ จะเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มี stoichiometry ที่แน่นอนคือ n

4.ให้เขียนสมการเคมีที่ดุลแล้วของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ จากซิลเวอร์คลอไรด์ และ แสดงวิธีการคำนวณค่าคงที่สมดุล

สมการเคมีที่ดุลแล้ว

แสดงวิธีการคำนวณ

$$K =$$

ถ้าไม่สามารถคำนวณค่า K ได้ ให้ใช้ค่า $K = 10^{-3}$ ในการคำนวณข้อถัดไป

5. เมื่อเติมแอมโมเนีย ลงใน 0.1 mol ของซิลเวอร์คลอไรด์ ในน้ำ 1 ลิตรจนกระทั่งของแข็งละลายหมด ณ จุดที่ของแข็งละลายหมด $[\text{NH}_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$ ให้แสดงวิธีการคำนวณหาสัดส่วนของสารประกอบเชิงซ้อน โดยไม่ต้องพิจารณา dilution effects

แสดงวิธีการคำนวณ

$$n =$$

6. เขียนสมการที่ดุลแล้วที่สัมพันธ์กับ quote E

7. สมมติว่าน้ำทะเลมีความเป็นเบสเล็กน้อยและมี dioxygen อยู่ในน้ำทะเลจำนวนมาก โดยโลหะเงินจะสามารถรีดิวซ์ dioxygen ได้ในสภาวะนี้ ให้เขียนสมการที่ดุลแล้วของของแข็งที่เกิดขึ้นที่สัมพันธ์กับ quote F โดยกำหนดให้สัมประสิทธิ์ (stoichiometric coefficient) ของ dioxygen เป็น 1 ให้แสดงวิธีการคำนวณหาค่าคงที่สมดุลที่ 298 K

สมการเคมีที่ดุลแล้ว

แสดงวิธีการคำนวณ

$$K =$$

Part B: The Mohr method

Mohr method อาศัยหลักการ colorimetric titration ของ Cl^- ด้วย Ag^+ ในสารละลายที่มี potassium chromate (2K^+ , CrO_4^{2-}) เมื่อเติม 3 หยด ($\sim 0.5 \text{ mL}$) ของสารละลาย K_2CrO_4 ที่มีความเข้มข้น $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ลงในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่ไม่ทราบความเข้มข้น C_{Cl} ปริมาตร V_0 20.00 mL สารละลายที่เตรียมได้นี้ถูกนำไปไทเทรตด้วยซิลเวอร์ไนเตรท (Ag^+ , NO_3^-) ที่ความเข้มข้น $C_{\text{Ag}} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$ ซึ่งทำให้เกิดของแข็ง A (Solid A) และเมื่อมีปริมาตร $V_{\text{Ag}} = 4.30 \text{ mL}$ จะเกิดตะกอนสีแดง (Solid B)

8. ให้เขียนสมการที่ดุลแล้วของปฏิกิริยา 2 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างการทดลอง และแสดงวิธีการคำนวณหาค่าคงที่สมดุลที่เกี่ยวข้อง

$$K^\circ_1 =$$

$$K^\circ_2 =$$

9. เขียนสูตรของแข็งที่เกิดขึ้น

Solid A:

Solid B:

10. แสดงวิธีการคำนวณ ความเข้มข้น C_{Cl} ของคลอไรด์ไอออนในสารละลายโซเดียมคลอไรด์

แสดงวิธีการคำนวณ

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

ถ้าไม่สามารถคำนวณค่า C_{Cl} ได้ ให้ใช้ค่า $C_{\text{Cl}} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$ ในการคำนวณข้อถัดไป

11. แสดงวิธีการคำนวณ ปริมาตรที่น้อยที่สุดของ Ag ($V_{\text{Ag}}(\text{min})$) ที่ทำให้ AgCl(s) ตกตะกอน

แสดงวิธีการคำนวณ

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

12. แสดงวิธีการคำนวณ ความเข้มข้นที่เหลือของ Cl^- (residual concentration $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$) เมื่อซิลเวอร์โครเมตเริ่มตกตะกอน และให้แสดงโดยการเปรียบเทียบค่าความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนและโครเมตไอออนเพื่อแสดงให้เห็นว่า CrO_4^{2-} เป็นอินดิเคเตอร์ที่ดีในการแสดงจุดยุติของการไทเทรต

แสดงวิธีการคำนวณ

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

CrO_4^{2-} เป็นอินดิเคเตอร์ที่ดีในการแสดงจุดยุติของการไทเทรต เนื่องจาก

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

Problem T4: From gunpowder to the discovery of iodine

ในศตวรรษที่ 19, ผู้ประกอบการชาวฝรั่งเศส ชื่อ B. Courtois ซึ่งเป็นผู้เชี่ยวชาญด้านการผลิตสาร nitrate A ($M_A(\text{NO}_3)_m$) ซึ่งใช้เตรียมดินปืน โดยเริ่มต้นนั้นมีการนำเข้าสู่สาร A จากทวีปเอเชีย หลังจากนั้นสาร A ถูกผลิตขึ้นจากสาร nitrate B ($M_B(\text{NO}_3)_n$) โดยใช้ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยน (exchange reaction) กับสาร C ซึ่งได้มาจากสาหร่าย (algae)

1. **จงเขียน** สูตรของสาร nitrate A และ สาร nitrate B ซึ่งทั้งสองสารเป็นเกลือที่ปราศจากน้ำของโลหะ alkaline หรือ โลหะ alkaline-earth (M_A และ M_B) โดยสาร nitrate ชนิดหนึ่งประกอบด้วยสิ่งเจือปนที่ไม่ใช่โลหะ (non-metallic impurities) น้อยกว่า 1 w% ในขณะที่สาร nitrate อีกชนิดประกอบด้วยสิ่งเจือปน (impurities) 9 ± 3 w% กำหนดให้ปริมาณของโลหะ M_A และ M_B ในตัวอย่างคือ 38.4 w% และ 22.4 w% ตามลำดับ **จงแสดง** วิธีการคำนวณ

A:

and B:

สาร A เตรียมได้ดังนี้ เติมน้ำของแข็ง C จำนวน 262.2 g ลงในสารละลายที่ประกอบด้วยสาร B จำนวน 442.8 g โดยสาร B มีปริมาณที่มากเกินไป ผลการทดลองพบว่าเกิดตะกอนขาวของสาร D ขึ้น 190.0 g ซึ่งสาร D ถูกกำจัดออกโดยการกรอง จากนั้นนำของเหลวที่ได้จากการกรอง (filtrate) ไประเหย จะได้สารผสมที่เป็นของแข็ง E หลังจากนั้นสาร E จะถูกให้ความร้อนจนกระทั่งได้น้ำหนักที่คงที่ (มีเฉพาะ nitrite (NO_2^-) เท่านั้น) ส่วนผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซมีเฉพาะ dioxygen: 60.48 L ที่ 0°C และ 1 atm (กำหนดให้ dioxygen เป็น ideal gas)

2. จงแสดงการคำนวณหา องค์ประกอบในสารผสม E ในหน่วย w% โดยให้สารผสม E มีเฉพาะสาร A และ B เท่านั้นโดยไม่มีสิ่งเจือปนอื่นใด และสาร C ที่นำมาใช้เป็นสารบริสุทธิ์ที่ปราศจากน้ำ

w% of A:

and of B:

3. จงเขียน สูตรของสาร C และ D และ จงเขียน สมการที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาระหว่างสาร B และสาร C

C:

and D:

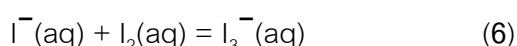
เขียนปฏิกิริยาระหว่างสาร B และสาร C:

ในปี ค.ศ. 1811 ขณะที่ Courtois ได้ศึกษาเกี่ยวกับขี้เถ้าของสาหร่าย (algae ashes) เขาได้สังเกตเห็นว่า ภาชนะทองแดงที่ใช้นั้นเก่าเร็วกว่าปกติ ระหว่างที่เขากำลังศึกษาสิ่งที่เกิดขึ้น แมวของเขาได้เข้ามาในห้องปฏิบัติการและทำสารละลาย sulfuric acid เข้มข้นหกบนขี้เถ้าของสาหร่ายที่แห้งแล้ว (dry algae ashes) ทำให้เกิดไอสีม่วงออกจากภาชนะทองแดงทันที (1, sulfuric acid เป็น oxidizing agent): iodine (I_2) จึงถูกค้นพบขึ้น! โดย Iodine เป็นสาเหตุให้ทองแดงเกิดการผุกร่อน (2) อย่างไรก็ตามเนื่องจาก iodine มีประโยชน์ทางเภสัชศาสตร์ Courtois จึงได้เริ่มการผลิต iodine จากปฏิกิริยาระหว่างสาหร่ายกับ chlorine (3) ในปัจจุบัน iodine ถูกเตรียมขึ้นจากกลุ่มสารตั้งต้น (NO_3^- , I^- , H^+) (4) หรือ (IO_3^- , I^- , H^+) (5)

4. จงเขียน สมการที่ดุลแล้ว ของปฏิกิริยา 1–5

1
2
3
4
5

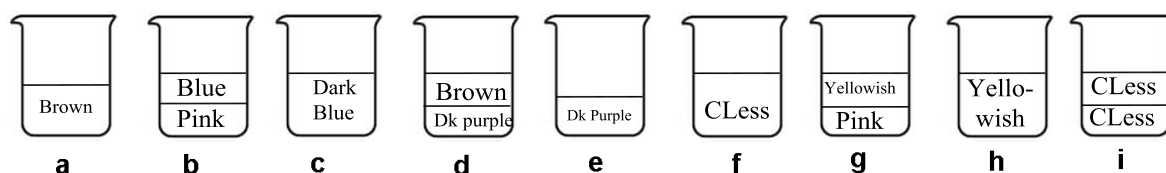
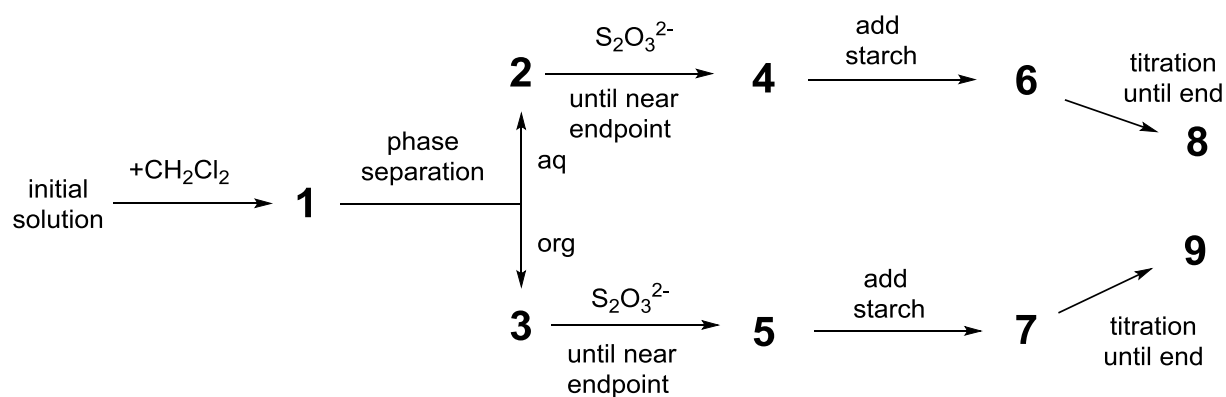
Iodine สามารถละลายน้ำได้น้อยมาก แต่การละลายจะเพิ่มมากขึ้น เมื่อมีการเติม iodide ion ลงไป โดยปฏิกิริยาระหว่างสารทั้งสองจะทำให้เกิด ion เช่น triiodide (I_3^-)



สมดุล (6) สามารถศึกษาได้จากการสกัด I_2 ด้วย dichloromethane ซึ่ง I^- และ I_3^- ไม่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ ขณะที่ I_2 สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้ โดยความเข้มข้นของ I_2 ใน dichloromethane มีค่ามากกว่าในน้ำ 15 เท่า

การทดลองดังกล่าวมีรายละเอียดดังนี้: เตรียมสารละลายเริ่มต้น (initial solution) จากการนำผลึกไอโอดีนปริมาณเล็กน้อยมาละลายในสารละลาย potassium iodide (0.1112 g) ปริมาตร 50.0 mL จากนั้นเติม dichloromethane ปริมาตร 50.0 mL และเขย่าอย่างแรงจนเข้าสู่สภาวะสมดุล หลังจากเกิดการแยกชั้น นำชั้นตัวทำละลายอินทรีย์ และชั้นน้ำ มาไตเตรตกับสารละลายมาตรฐาน sodium thiosulphate pentahydrate (14.9080 g ของเกลือ pentahydrate ในสารละลาย 1.000 L) ที่มีน้ำแบ่ง พบว่าจะต้องใช้

ปริมาตร sodium thiosulphate pentahydrate เท่ากับ 16.20 mL และ 8.00 mL ตามลำดับ วิธีการทดลอง แสดงดังแผนภาพข้างล่าง



CLess = colourless Dk = dark

CLess = ไม่มีสี Dk = เข้ม

5. จงจับคู่ ขั้นตอนในการทดลอง (1-9) ว่าตรงกับรูปใด (a-i) ในแผนภาพด้านบน

ขั้นตอน	รูป
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. จงเขียน สมการที่ดุลแล้วของปฏิกิริยา 2 ปฏิกิริยาที่น่าจะเกิดขึ้นในชั้นน้ำ ระหว่างการไตเตรต iodine species กับ sodium thiosulphate .

7. จงแสดงการคำนวณ น้ำหนักของ iodine ที่ใช้ในการเตรียมสารละลายเริ่มต้น (initial solution)

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

8. จงแสดงการคำนวณ ค่าคงที่สมดุล (K°) ของปฏิกิริยา (6)

$$K^{\circ} =$$

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

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

นาโนแมชชีน (nanomachine) เป็นการจัดวางโมเลกุลอย่างเป็นระเบียบ (molecular assembly) เพื่อที่จะทำให้เกิดการแปลงแหล่งพลังงานให้อยู่ในรูปของการเคลื่อนที่ในระดับนาโน สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในด้าน ๆ เช่น การขนส่งยา โดยมีนาโนแมชชีนจำนวนมากอาศัยแสงเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา isomerization ของสารประกอบ azo ($R-N=N-R'$)

1. วาดโครงสร้าง stereoisomers ของสารประกอบ azobenzene ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) และ ลากเส้น

ระหว่างอะตอมคาร์บอนจำนวน 2 อะตอม ที่อยู่ใกล้กันมากที่สุด ลงในแต่ละโครงสร้าง จากนั้น

เปรียบเทียบความยาวของเส้นที่ลากขึ้นในโครงสร้างไอโซเมอร์แบบ trans (d_{trans}) และ แบบ cis (d_{cis})

<i>trans</i>	<i>cis</i>
เปรียบเทียบความยาว : d_{trans} d_{cis}	

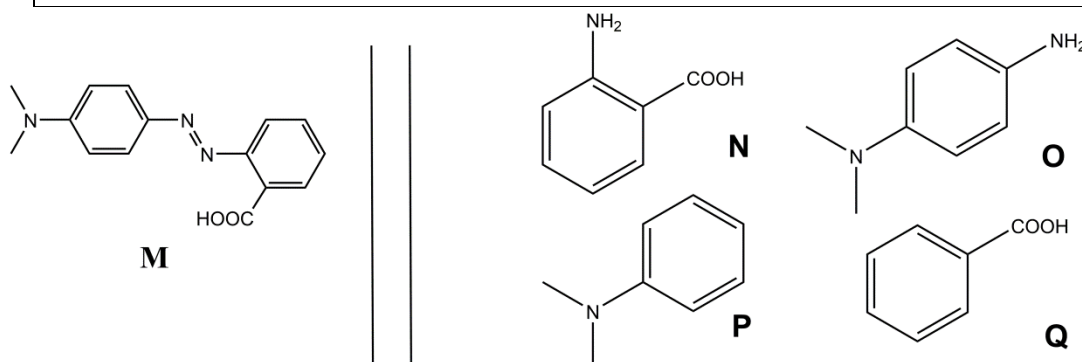


Fig. 1 – สารตั้งต้นที่เป็นไปได้ในการสังเคราะห์สาร *M*.

2. สาร *M* สามารถสังเคราะห์โดยใช้ 2 ขั้นตอนจากสารตั้งต้นที่แสดงใน Fig.1 **เลือก**สารตั้งต้น (N-Q) ที่สามารถสังเคราะห์ *M* ให้มี regioselectivity มากที่สุด เมื่อใช้โซเดียมไนไตรท์ (NaNO_2) ในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่เป็นปรีเอเจนต์ในการสังเคราะห์ขั้นตอนที่หนึ่ง

สารตั้งต้นที่เลือก:

และ

Determination of the association constant K_t

β -cyclodextrin (C, Fig. 2) เป็น cyclic heptamer ของ glucose ที่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนชนิด inclusion complex กับสารประกอบประเภท azo โดยในโจทย์ข้อ 3-6 จะทำการศึกษาค่าคงที่สมดุลของการรวมตัว (association constant K_t) โดยวิธี spectroscopy ที่เกี่ยวข้องกับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อน CM_{trans} ดังแสดงใน Fig. 2

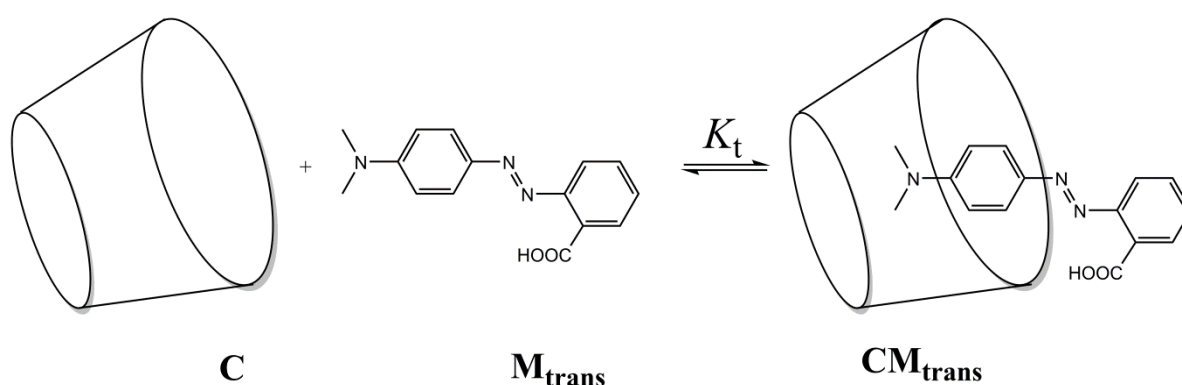


Fig. 2 – การเกิดสารประกอบเชิงซ้อนแบบ inclusion complex CM_{trans}

ทำการเตรียมสารละลายที่ผสมระหว่าง *C* และ M_{trans} ในอัตราส่วนต่าง ๆ เพื่อให้ได้ความเข้มข้นเริ่มต้น $[\text{C}]_0$ และ $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ โดย $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ มีค่าเท่ากันในทุกสารละลาย และทำการเปลี่ยน ความเข้มข้น $[\text{C}]_0$ ในแต่ละสารละลาย เมื่อทำการศึกษาที่ความยาวคลื่นคงที่ โดยพิจารณาการเปลี่ยนแปลงของค่าการดูดกลืนแสง (ΔA) ระหว่างค่าการดูดกลืนแสงของสารละลายและสารละลาย M_{trans} บริสุทธิ์

กำหนดให้ $\epsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$ และ $\epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$ คือ molar absorption coefficients ของ CM_{trans} และ M_{trans} ตามลำดับ L คือระยะทางที่แสงผ่าน โดยค่าการดูดกลืนแสงของ *C* (ϵ_{C}) สามารถละเว้นได้

3. จงพิสูจน์ให้เห็นว่า $\Delta A = \alpha \cdot [CM_{\text{trans}}]$ และ แสดงค่า α ให้อยู่ในรูปของค่าคงที่ต่าง ๆ ที่กำหนดให้

พิสูจน์:

$$\alpha =$$

4. จงพิสูจน์ให้เห็นว่าเมื่อใช้ C ที่มีค่ามากกว่า M_{trans} มาก ๆ (คือ $[C]_0 \gg [M_{\text{trans}}]_0$) จะสามารถพิจารณาให้ค่าความเข้มข้น C เป็นค่าคงที่ หรือ $[C] \simeq [C]_0$

พิสูจน์:

5.จงพิสูจน์ให้เห็นว่าเมื่อใช้ C ที่มีค่ามากกว่า M_{trans} มาก ๆ (คือ $[C]_0 \gg [M_{\text{trans}}]_0$) จะได้ $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$
และจงแสดงค่า β ให้อยู่ในรูปของค่าคงที่และค่าความเข้มข้นเริ่มต้น

พิสูจน์:

$$\beta =$$

6. จงแสดงวิธีการคำนวณค่า K_t โดยอาศัยกราฟที่ได้จากการทดลอง (Fig. 3)

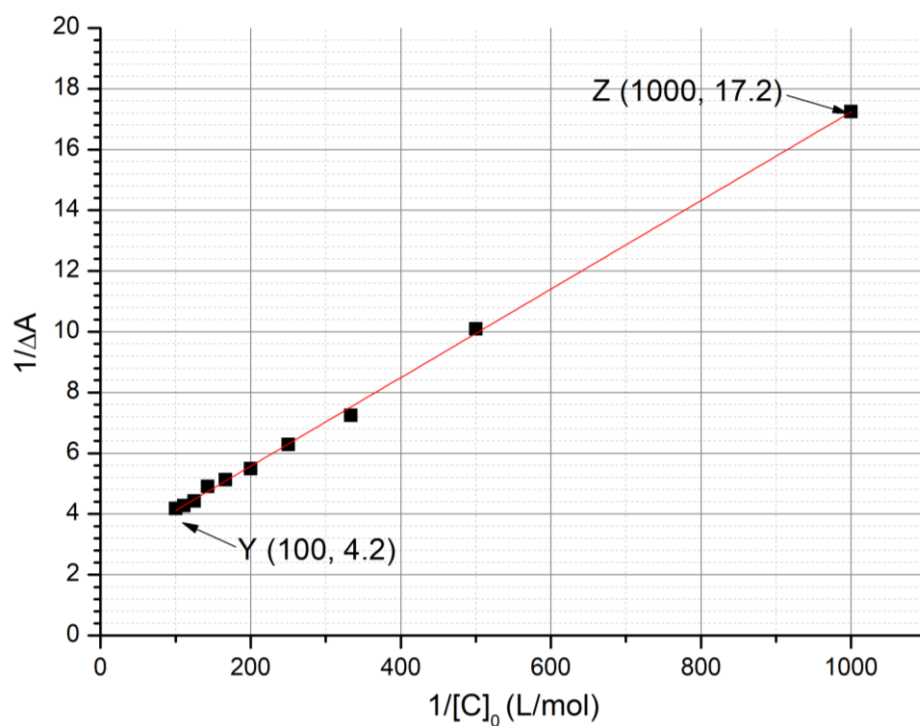


Fig. 3 – กราฟระหว่าง $1/\Delta A$ และ $1/[C]_0$.

แสดงวิธีการคำนวณ:

$$K_t =$$

Determination of the association constant K_c

ในโจทย์ข้อ 7-9 จะทำการศึกษาค่าคงที่การรวมตัว (Association constant, K_c) โดยวิธีทางจลนพลศาสตร์ที่เกี่ยวข้องกับการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนด้วย M_{cis} และ CM_{cis} โดยการศึกษาเริ่มจากการฉายแสงไปที่สารตัวอย่างที่ประกอบด้วย M_{trans} เท่านั้น เพื่อให้รู้ปริมาณของ M_{cis} และ $[M_{cis}]_0$ ที่เกิดขึ้น โดย M_{cis} (ที่อยู่ในรูปอิสระหรือที่เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน) จะถูก isomerize ด้วยความร้อนให้กลายเป็น M_{trans}

ในกรณีที่ไม่มี C, การเกิด isomerization จะเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งที่มีค่าคงที่อัตรา k_i โดยสมมูลของการเกิดสารประกอบเชิงซ้อนทุกชนิดมีความเร็วมากกว่ากระบวนการ isomerization โดยแผนภาพ Kinetic ที่เกี่ยวข้องกับการทดลองแสดงใน Fig. 4

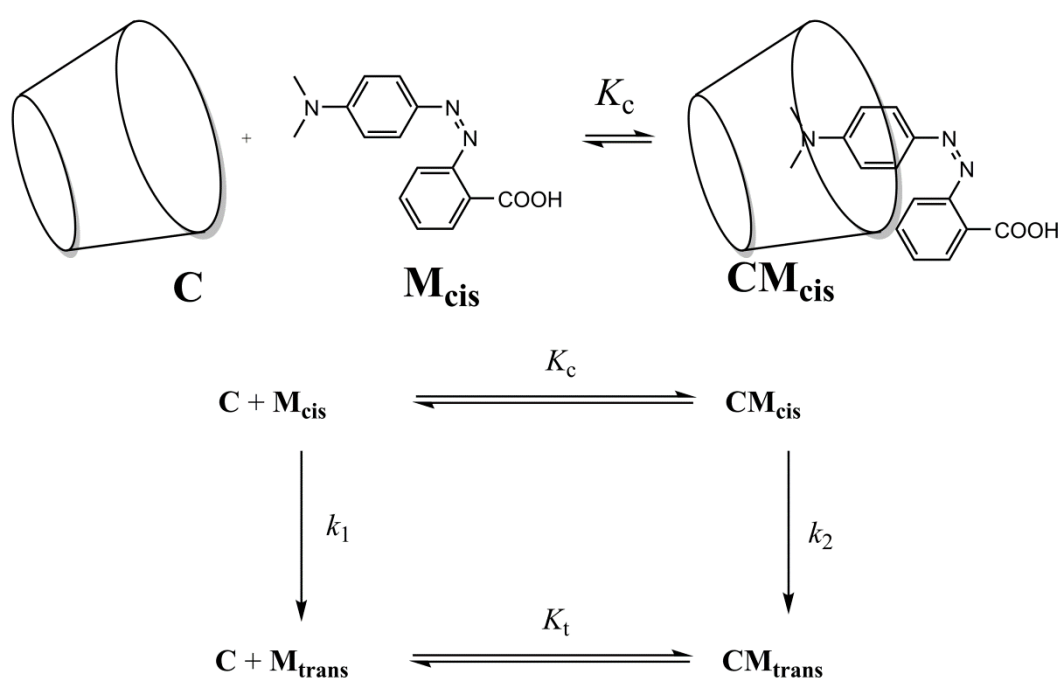


Fig. 4 – Kinetic scheme ของการเกิด isomerization ของ M_{cis} เมื่อมี C.

อัตราการหายไป (r) ของปริมาณทั้งหมดของ M_{cis} (ทั้งที่อยู่ในรูปอิสระและอยู่ในรูปสารประกอบเชิงซ้อน) สามารถแสดงได้ดังสมการ

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

จากการทดลอง r เป็นไปตามกฎอัตราอันดับที่หนึ่ง และมีค่าคงที่อัตรา k_{obs}

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

7. จงพิสูจน์ ให้เห็นว่า $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2 [\text{C}]}{1 + K_c [\text{C}]}$ และ จงแสดง ค่า γ และ δ ให้อยู่ในรูปของค่าคงที่ต่าง ๆ ที่กำหนดให้

พิสูจน์:

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

8. จงเลือกคำตอบ (1 หรือมากกว่า 1 คำตอบ) ว่าสภาวะใดที่ค่าครึ่งชีวิต $t_{1/2}$ จะมีความสัมพันธ์กับ k_{obs} ดังแสดงในสมการ

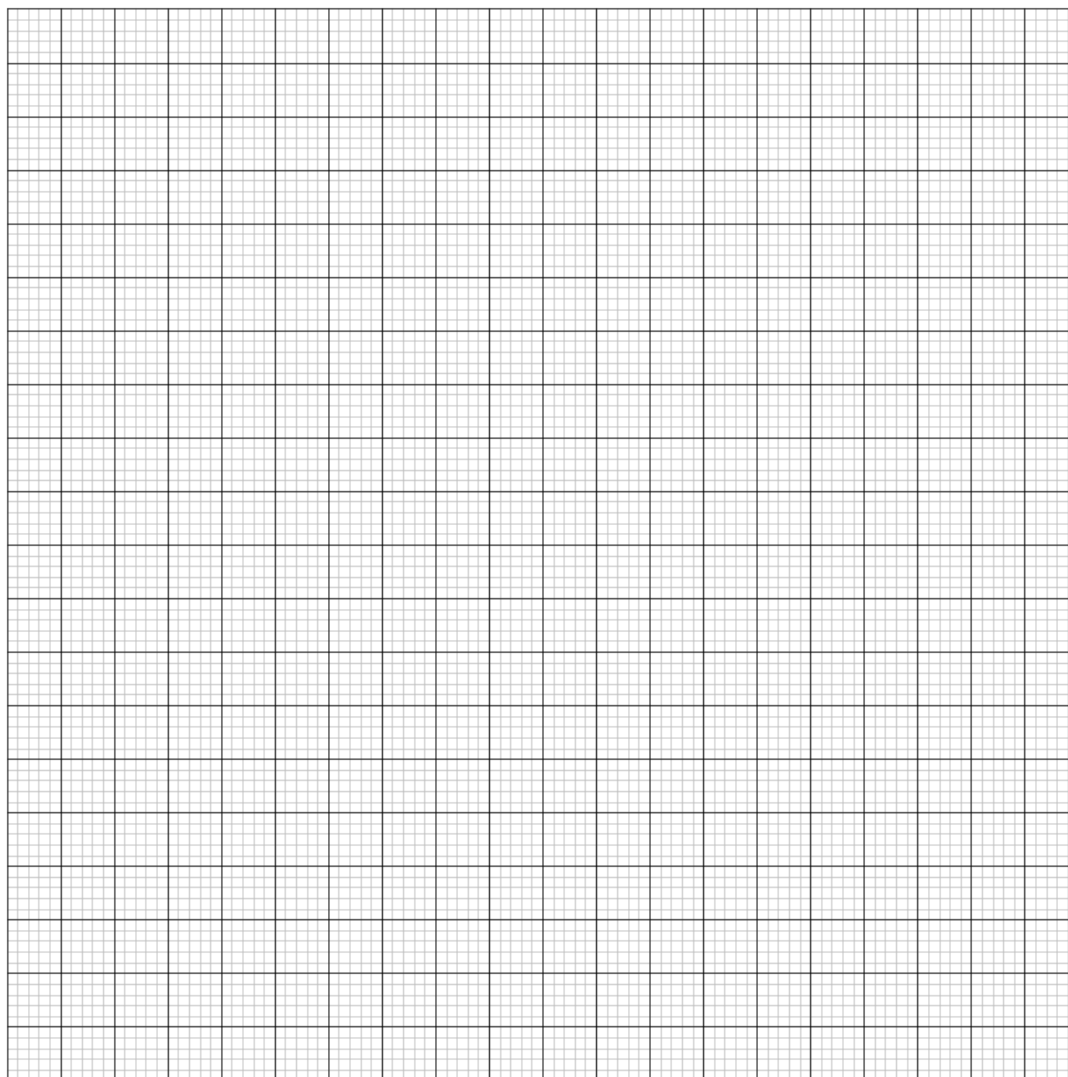
$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [\text{C}]_0)$ กำหนดให้ $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$ และแสดงวิธี พิสูจน์ ให้เห็นคำตอบที่เลือก

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

พิสูจน์:

9. สมมติว่าเป็นสถานะที่เลือกในโจทย์ข้อที่ 8 ให้แสดงการหาค่า K_c โดยใช้ linear regression จากข้อมูลในตารางด้านล่าง โดยสามารถคำนวณจากเครื่องคิดเลขหรือจากการพลอตกราฟ

$[C]_0$ (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



สมการที่ได้จาก linear regression:

$$K_c =$$

Formation of nanomachines

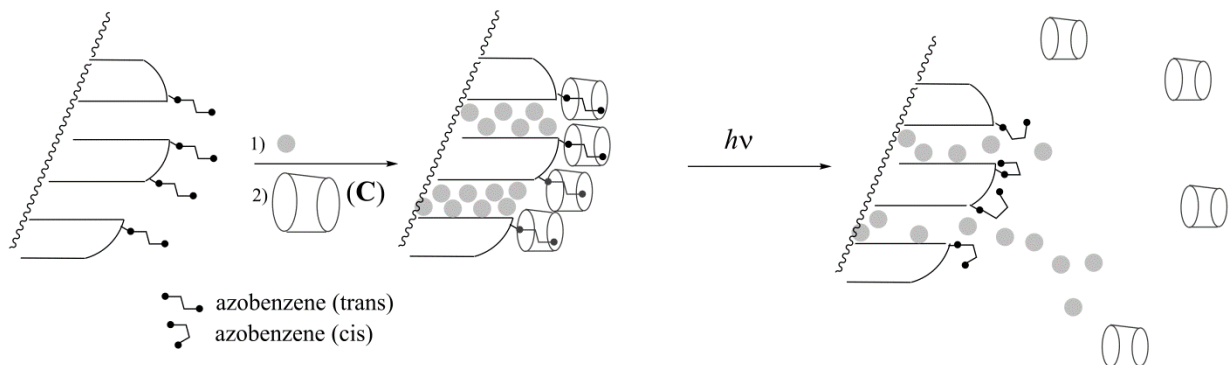


Fig. 5 – การ Cleavage ของสารประกอบเชิงซ้อนแบบ inclusion complex ระหว่าง azobenzene และ cyclodextrin ซึ่งเกิดขึ้นโดย light-triggered isomerization, ซึ่งใช้ในกระบวนการนำส่ง dye (วงกลมสีเทา)

สำหรับสารประกอบชนิดอื่นของ azobenzene ซึ่งเริ่มต้นในรูปแบบ trans ($K_c \ll K_t$) โดยเกาะแบบโคเวเลนต์อยู่บน Silica (Fig. 5) ซึ่งโมเลกุลของสีย้อม (dye) (rhodamine B, วงกลมสีเทาดังแสดงใน Fig. 5) ถูกบรรจุอยู่ในรูพรุนของ Silica โดยสารประกอบเชิงซ้อนแบบ inclusion จะเกิดขึ้นเมื่อเติม C ซึ่งจะทำให้เกิดการปิดกั้นรูพรุนและป้องกันการปลดปล่อยของโมเลกุลของสีย้อม (dye)

10. ให้เลือกสถานะที่เหมาะสมที่สุด (เลือกเพียง 1 คำตอบ) ที่จะทำให้อุณหภูมิถูกปิดกั้น เมื่อมี C ปรากฏอยู่ และโมเลกุลของสีย้อม (dye) จะสามารถปลดปล่อยจากรูพรุนได้เมื่อมีการฉายแสง

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

เมื่อเติมโมเลกุลของสีย้อม (dye) ลงไปในผง (powder) ของ azobenzene-silica และนำไปบรรจุลงที่มุมด้านหนึ่งของ cuvette (ดังแสดงใน Fig. 6) จะทำให้ผงนี้ไม่สามารถเคลื่อนที่ได้ในสารละลาย ต่อมาเมื่อทำการผ่านแสงที่มีความยาวคลื่น λ_1 ผ่านผงนี้ จะทำให้เกิดการปลดปล่อยโมเลกุลของสีย้อม (dye) ออกจากกรวยพรุน (Fig. 5) โดยการปลดปล่อยจะสามารถติดตามด้วยวิธี absorbance spectroscopy ซึ่งจะทำให้การวัดการดูดกลืนแสงของสารละลายที่มีความยาวคลื่น λ_2 .

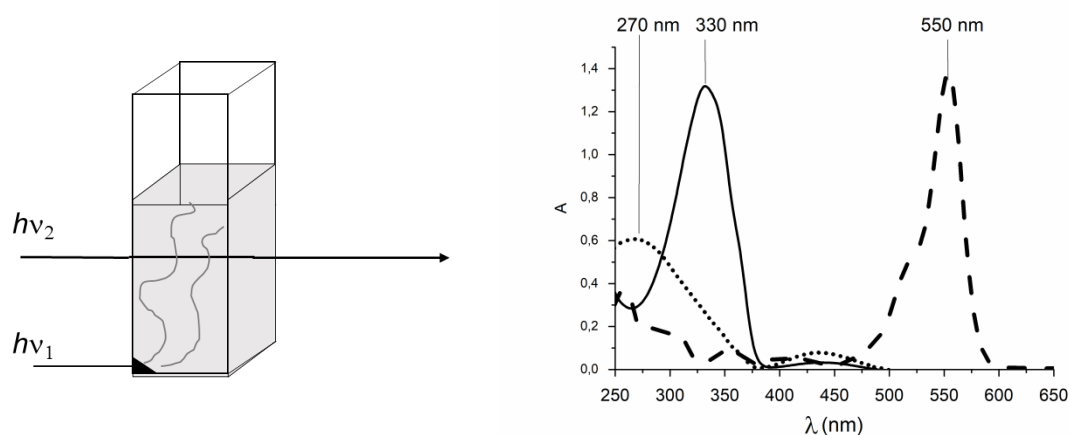


Fig. 6 – **รูปซ้าย:** experimental setup เพื่อใช้ในการวัดการปลดปล่อยของ dye; **รูปขวา:** สเปกตรัมของการดูดกลืนแสงของ *trans*-azobenzene (เส้นทึบ), *cis*-azobenzene (เส้นประแบบจุด,dotted line) and rhodamine B (เส้นประแบบขีด,dashed line).

11. ระบุค่า λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. ระบุค่า λ_2 .

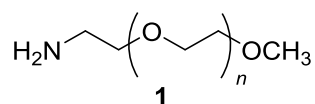
$\lambda_2 =$ nm

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

Problem T6: การพิสูจน์ทราบโครงสร้างของบล็อกโคพอลิเมอร์ (block-copolymer)

บล็อกโคพอลิเมอร์ได้จากการเชื่อมพอลิเมอร์หรือบล็อกที่มีโครงสร้างที่ต่างกัน บล็อกโคพอลิเมอร์มีคุณสมบัติเฉพาะตัว เช่น ความสามารถในการจัดเรียงตัวเอง (self-assemble) ปัญหาข้อนี้จะศึกษาการพิสูจน์ทราบโครงสร้างของโมเลกุลขนาดใหญ่

การศึกษาล็อกส่วนที่หนึ่ง (Study of the first block)

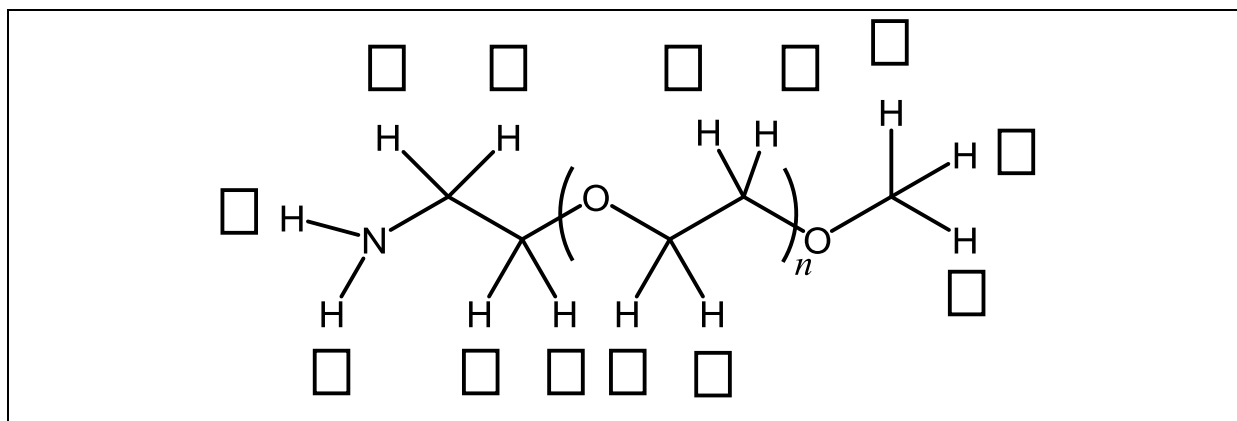


ในส่วนแรกนี้เราจะศึกษา โฮโมพอลิเมอร์ 1 (homopolymer 1) ที่ละลายน้ำได้ (α -methoxy- ω -aminopoly ethyleneglycol) ^1H NMR spectrum ของ 1 (DMSO- d_6 , 60 °C, 500 MHz) มีสัญญาณดังต่อไปนี้

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

ตารางที่ 1 * เมื่อใช้ D_2O สัญญาณที่ 2.7 ppm จะหายไป

1. เลือกสัญญาณ ^1H NMR signals (a, b, c, d) จากตารางที่ 1 ให้เหมาะสมกับ protons ต่อไปนี้



2. แสดงค่าดีกรีเฉลี่ยของการเกิดพอลิเมอร์ n (average degree of polymerization n) ในรูปของฟังก์ชันของ area $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ จาก NMR peak ของส่วนที่มีการซ้ำกัน (repeating unit) และ area A_{OCH_3} จาก NMR peak ของหมู่เมทิลที่อยู่ตรงปลาย คำนวณค่า n

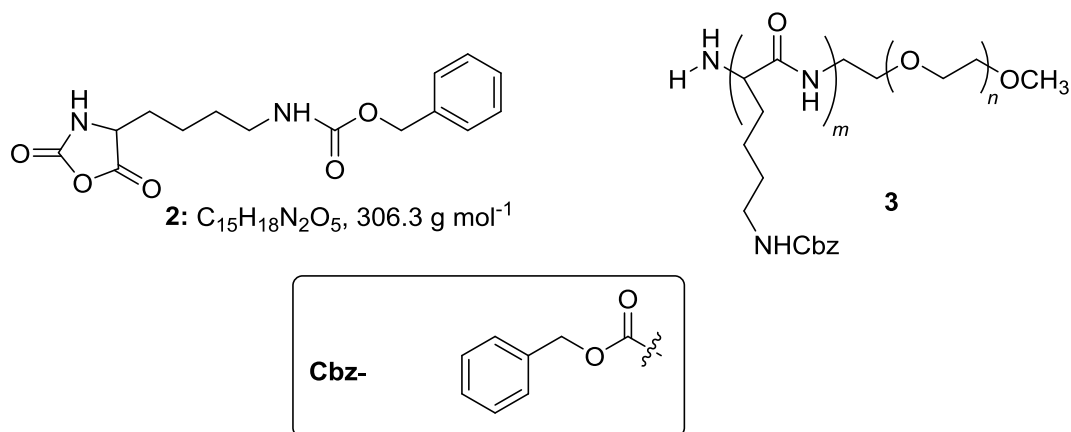
$$n =$$

หากนักเรียนไม่สามารถหาค่า n ได้ ให้ใช้ค่า $n = 100$ ในส่วนที่เหลือของปัญหาข้อนี้

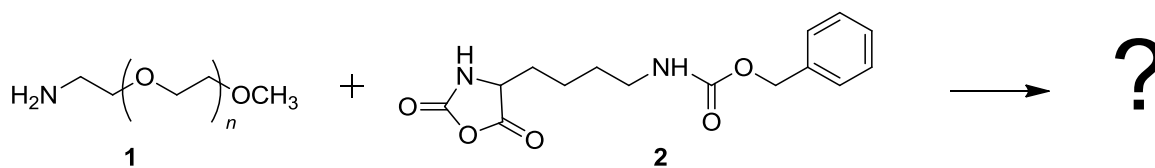
การศึกษาโคพอลิเมอร์ที่เป็นบล็อกสองตัว (Study of a diblock-copolymer)

การสังเคราะห์บล็อกของโคพอลิเมอร์ที่สองสามารถทำได้โดยปฏิกิริยาของสาร 1 กับ สาร 2

(ϵ -(benzyloxycarbonyl)-lysine N -carboxyanhydride) ปฏิกิริยานี้ให้ผลิตภัณฑ์เป็นบล็อก-โคพอลิเมอร์ 3

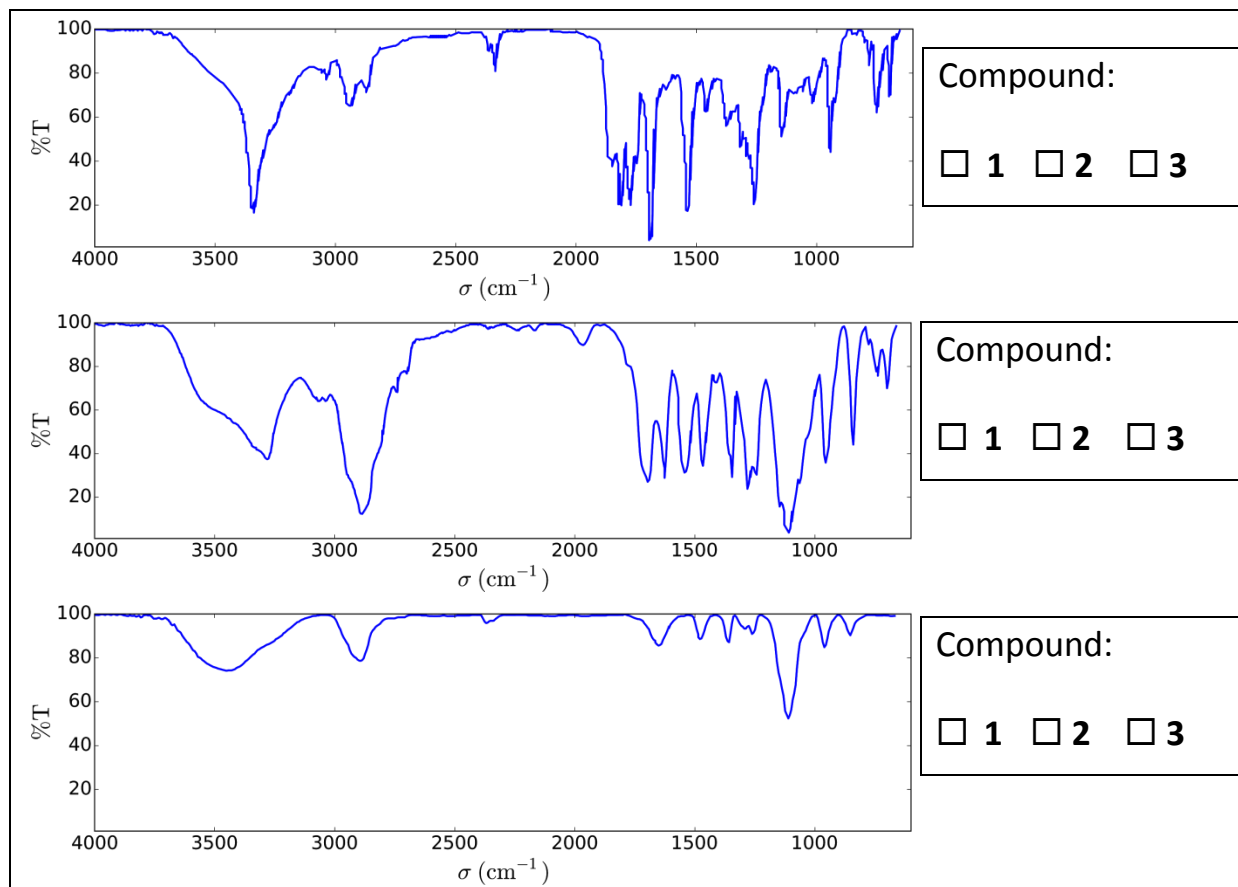


3. วาด reaction intermediate ที่เกิดขึ้นจากขั้นตอนแรกในการเติมสาร 1 ไปในสาร 2 ขั้นตอนที่สองของกลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดการสร้างโมเลกุลของแก๊ส G วาด โครงสร้างของ G



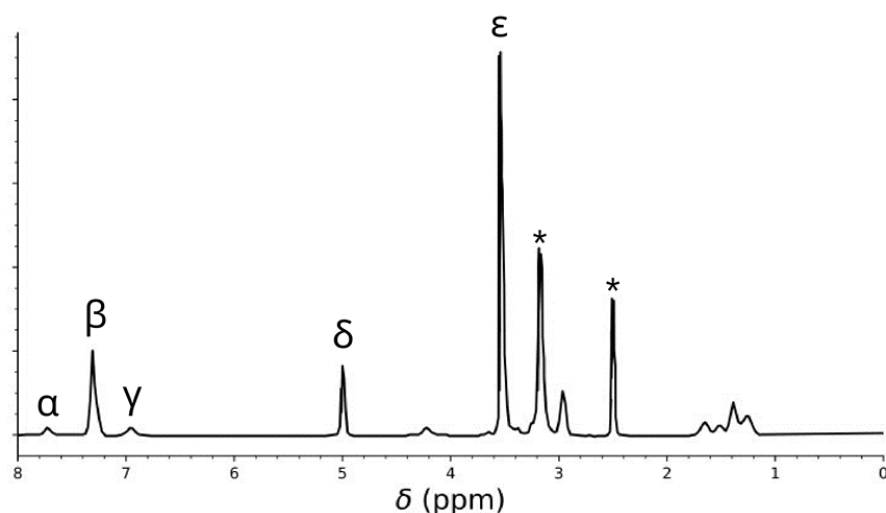
G:

4. การวัด Infrared (IR) สามารถใช้ในการพิสูจน์ทราบโครงสร้างของสารได้ จาก IR spectra 3 อันต่อไปนี้ เลือก อันที่เหมาะสมกับสาร 1, 2 และ 3



5. ภาพที่ 1 แสดง ^1H NMR spectrum ของ โคพอลิเมอร์ 3 (ใน $\text{DMSO}-d_6$, ที่ 60°C , 500 MHz)

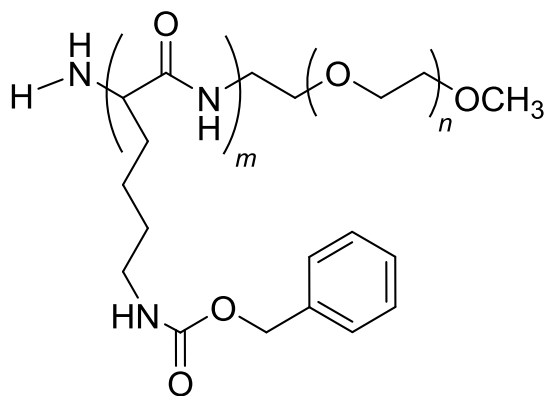
แสดงวิธีคำนวณค่าเฉลี่ยมวลโมเลกุล (average molar mass M_n) โดยใช้สัญญาณ NMR บางส่วนหรือทั้งหมด โดยที่พื้นที่ใต้พีค ได้ถูกรายงานไว้ในตารางที่ 2 และใช้ค่า n จากคำถามที่ 2 วาดวงกลม ล้อมรอบอะตอม หรือกลุ่มของอะตอมในโครงสร้างของสาร พร้อม ระบุเครื่องหมาย ($\alpha, \beta, \dots$) ที่เหมาะสม สำหรับอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมนั้น



ตารางที่ 2

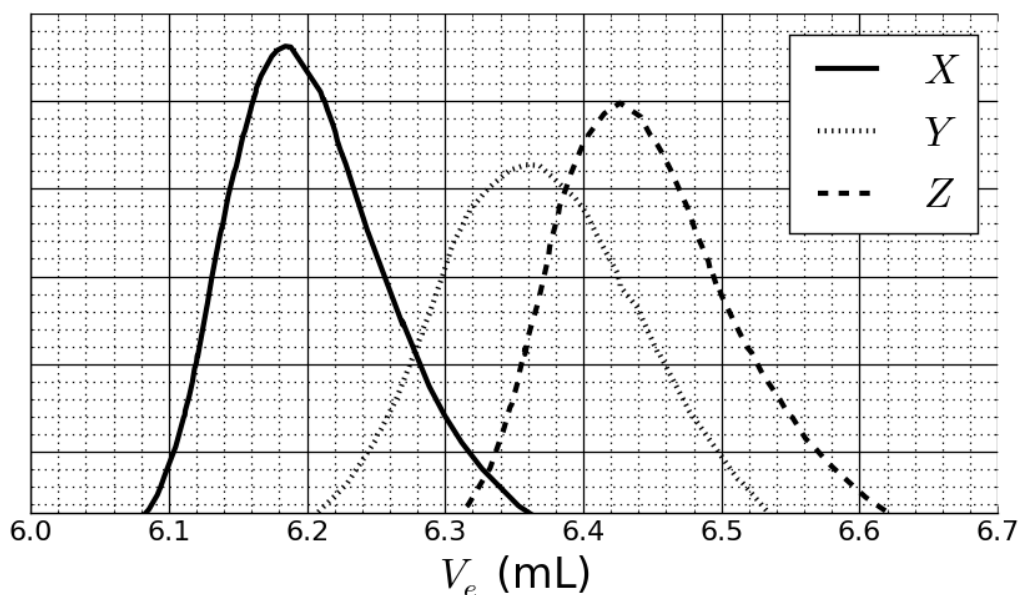
Peak	Area
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622

ภาพที่ 1 – สัญญาณที่มีเครื่องหมาย* เป็นสัญญาณจากสารละลาย (*solvent*) และ น้ำ



$M_n =$ kg mol^{-1}
 เขียนคำตอบโดยมีจุดทศนิยม 2 ตำแหน่ง

ปฏิกิริยาของ 1 กับ 2 ให้ผลิตภัณฑ์เป็นโคพอลิเมอร์ 3a เมื่อใช้เวลา 20 ชั่วโมง, 3b เมื่อใช้เวลา 25 ชั่วโมง, และ 3c เมื่อใช้เวลา 30 ชั่วโมง โดยใช้อุณหภูมิ 40 °C ภาพที่ 2 แสดงผลจาก size-exclusion chromatography (SEC)



ภาพที่ 2 – SEC chromatograms ของ 3a, 3b และ 3c โดยเป็นฟังก์ชันของปริมาตรสารที่ออกมา (elution volume, V_e)

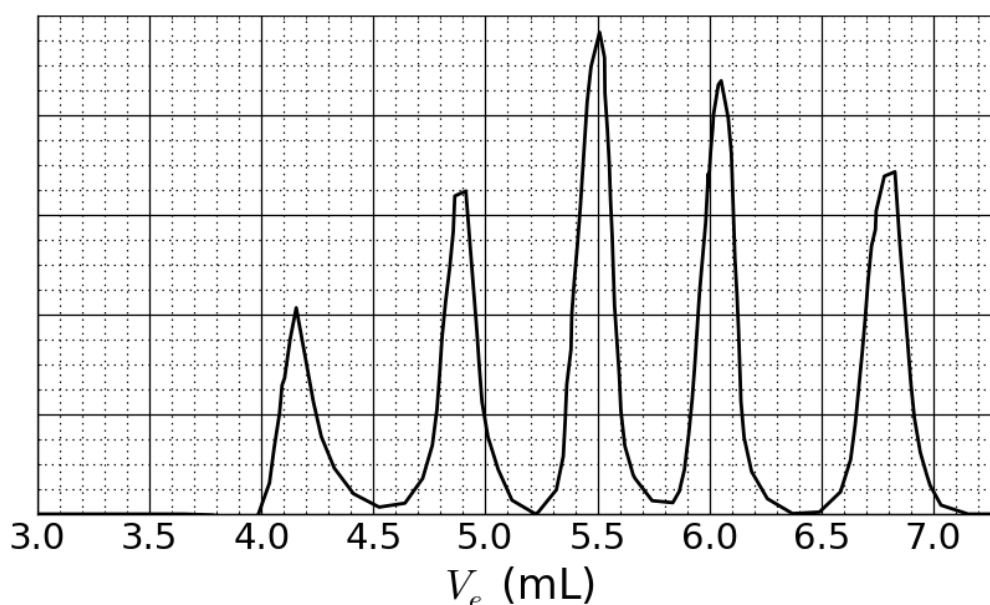
6. เลือกสัญญาณในภาพที่ 2 ให้เหมาะสมกับโคพอลิเมอร์ 3a, 3b และ 3c

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

การเทียบมาตรฐานของสัญญาณของโครมาโตแกรม (calibrate the chromatogram) โดยใช้สารผสมของสารพอลิเมอร์มาตรฐานที่ทราบมวลที่แน่นอน (3, 30, 130, 700 และ 7000 kg mol⁻¹) มีผลดังภาพที่ 3

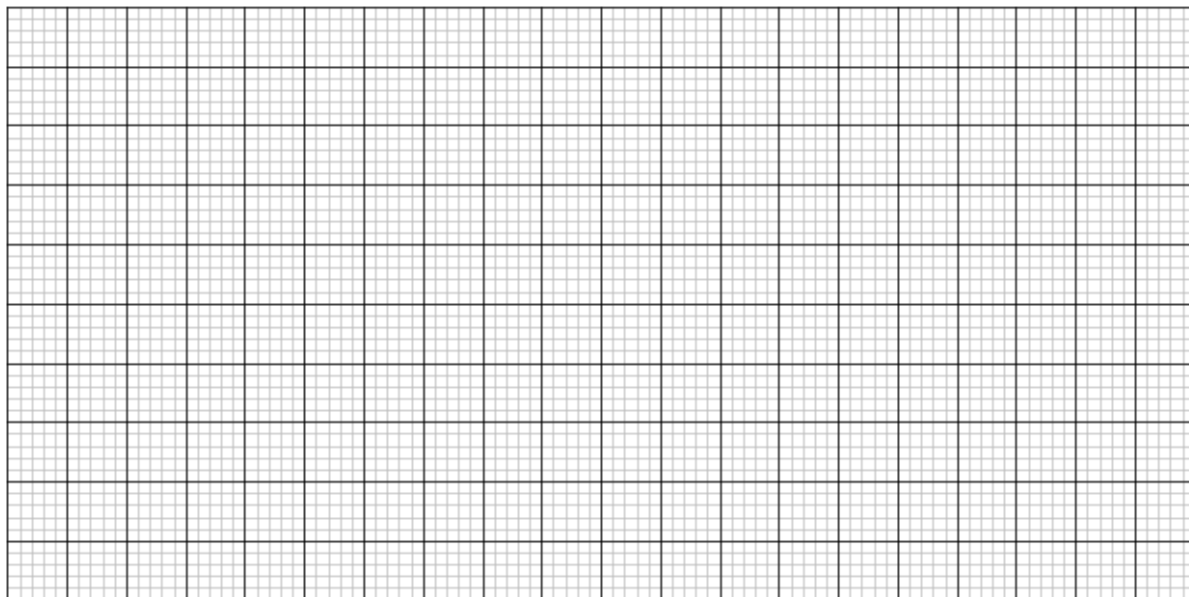
โดยค่า log ของมวลโมเลกุล (Molar mass) จะเป็นฟังก์ชันเส้นตรงกับ elution volume V_e .

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



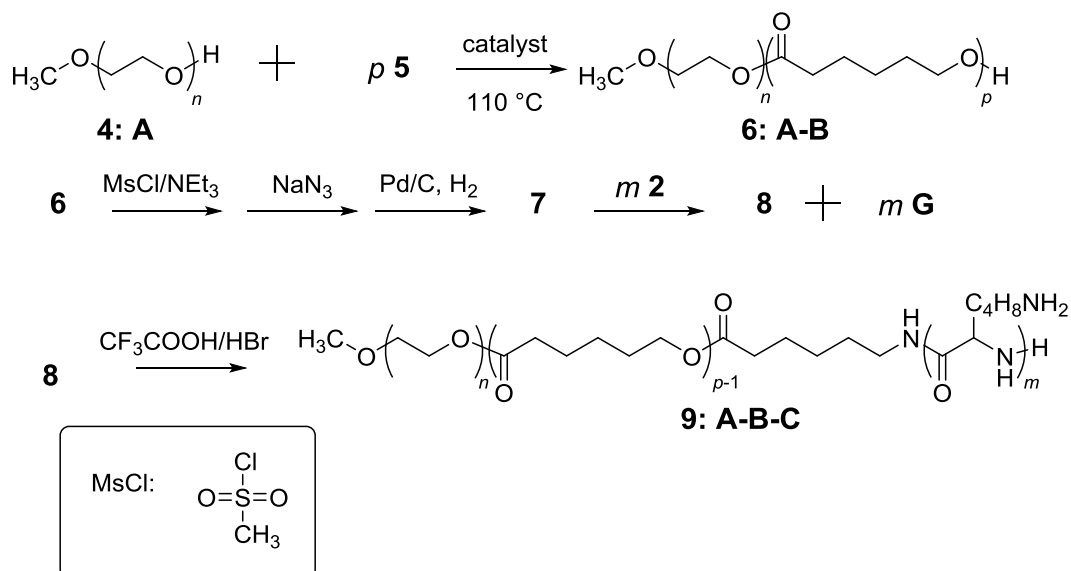
ภาพที่ 3 – SEC chromatogram ของสารผสมของสารมาตรฐาน

7. จากผลของ SEC curves ในภาพที่ 2 และ 3 หาค่า V_e ของพอลิเมอร์ที่สัมพันธ์กับ curve X และใช้ค่านี้ในการประมาณค่าดีกรีการเกิดพอลิเมอร์ (degree of polymerization m) ของบล็อกที่สอง แสดงรายละเอียดการคำนวณ โดยนักเรียนสามารถใช้เครื่องคิดเลขหรือใช้การพลอตกราฟ (plot graph) ก็ได้

$V_e =$ mL $m =$

การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ที่มีสามบล็อก (Triblock copolymer synthesis)

สำหรับการประยุกต์ใช้ทางชีววิทยาที่เกี่ยวข้องกับการสร้างไมเซลล์ (micelles) การสังเคราะห์โคพอลิเมอร์ที่มีสามบล็อก สาร 9 ทำได้โดยการเติมบล็อกตรงกลาง (middle block) B โดยใช้โมโนเมอร์ 5



8. วาดโครงสร้างของสาร 5, 7 และ 8

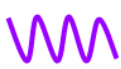
5 (ไม่เกิดผลิตภัณฑ์อื่นนอกเหนือจาก 6:A-B)

7 (มีแก๊สเกิดขึ้นในขั้นตอนสุดท้าย)

8

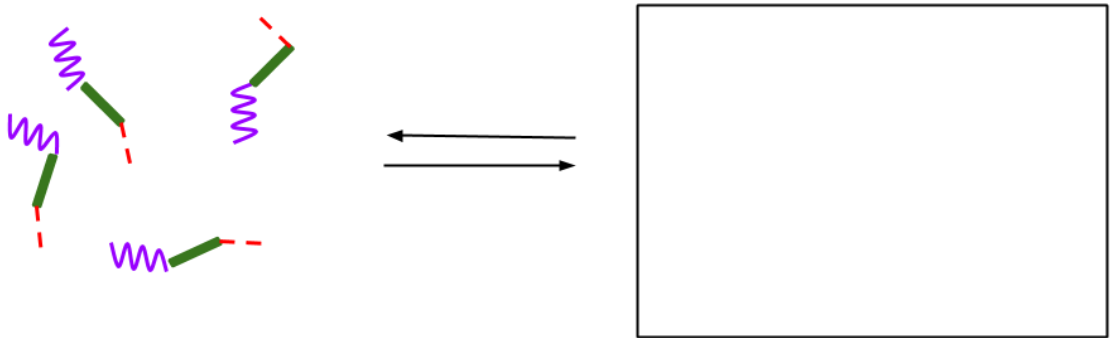
9. โคพอลิเมอร์ที่เป็นบล็อกที่มีคุณสมบัติในการชอบและไม่ชอบน้ำในโมเลกุลเดียวกัน เช่น **9: A-B-C** สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในทางการแพทย์ได้ เพราะว่าโมเลกุลสามารถจัดเรียงตัวเป็นไมเซลล์ได้ในน้ำ ($\text{pH} = 7$) ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นตัวส่งยาได้ เลือกคุณสมบัติตามบล็อกของโคพอลิเมอร์แต่ละชนิด วาดแผนภาพของไมเซลล์ที่เกิดขึ้น จากสายพอลิเมอร์ 4 สาย (4 polymer chains)

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

A 

B 

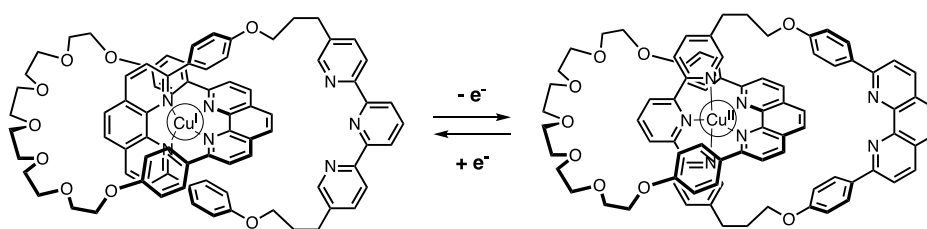
C 



Problem T7: Ring motion in a [2]catenane

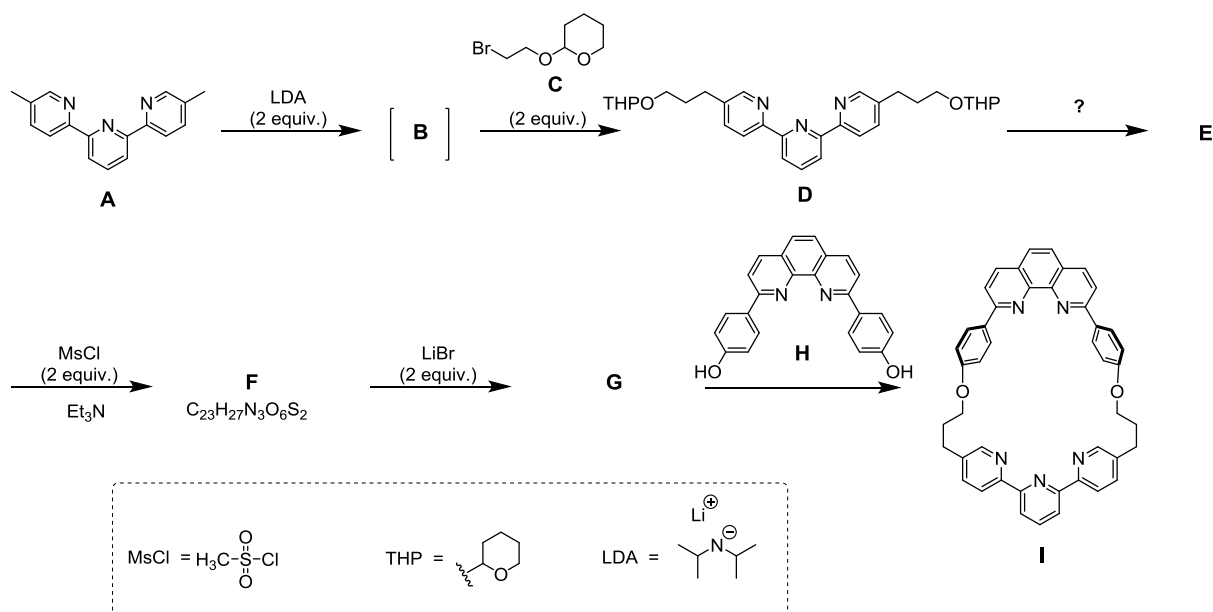
Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T7	Points	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
6%	Score												

ในปี ค.ศ. 2016 J-P.Sauvage, Sir J.F. Stoddart และ B.L.Feringa ได้รับรางวัลโนเบลในสาขาเคมีเรื่อง “การออกแบบและสังเคราะห์จักรกลโมเลกุล (the design and synthesis of molecular machines)” ตัวอย่างหนึ่งของโมเลกุลเหล่านี้ คือ [2]catenane โดยโมเลกุลนี้ประกอบด้วยวง 2 วงที่คล้องกัน (interlocked rings) ในระบบนี้ วงใหญ่วงที่หนึ่งประกอบด้วยฟีนแอนโทรลีนลิแกนด์ (phenanthroline) (ไบเดนเทต, bidentate) ส่วนวงที่สองประกอบด้วยลิแกนด์ 2 ชนิด คือ ฟีนแอนโทรลีนลิแกนด์ และ เทอร์พรีรีดินลิแกนด์ (terpyridine) (ไตรเดนเทต, tridentate) ซึ่งไอออนของทองแดงจะเกิด coordinate กับลิแกนด์ ในวง macrocycle เพียงหนึ่งชนิดจากแต่ละ macrocycle โดยลักษณะการเกิด coordinate ของไอออนของทองแดงนั้นจะขึ้นอยู่กับเลขออกซิเดชันของทองแดง (+1 หรือ +2) และหลังจากเกิด coordinate จะพบว่า สารเชิงซ้อนที่ได้จะมี configuration อยู่ 2 แบบ (ตามภาพที่ 1)



ภาพที่ 1 ความเสถียรหลายแบบของวงใน [2]catenane

การสังเคราะห์ macrocycle เป็นดังนี้:



1.วาดโครงสร้างของสาร B

B

2.วาดโครงสร้างของสาร E F และ G

E

F

G

3. จากสถานะของปฏิกิริยาต่อไปนี้ เลือกสถานะที่สามารถผลิต E จาก D ได้ (อาจตอบได้มากกว่า 1 สถานะ)

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

4. จากวิธีการสังเคราะห์ข้างต้น สาร MsCl ถูกใช้เพื่อให้เกิด:

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

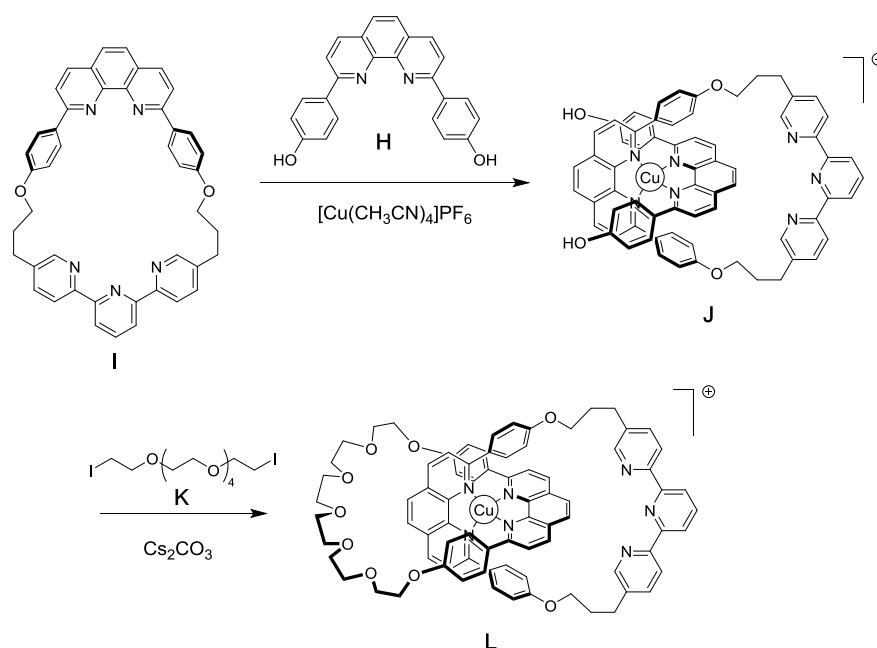
5. สาร G ได้จากปฏิกิริยาระหว่าง สาร F กับ LiBr ในอะซีโตน ปฏิกิริยานี้มีชื่อเรียกว่า:

- ☐ electrophilic aromatic substitution
- ☐ nucleophilic aromatic substitution
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

6. วาด transition state ที่แสดงให้เห็นถึงรูปร่างเรขาคณิต 3 มิติ (3D geometry) ของขั้นกำหนดปฏิกิริยา (rate determining step) ของปฏิกิริยาจาก $\text{F} \rightarrow \text{G}$ โดยให้วาดการเกิดปฏิกิริยาเพียงด้านเดียว สามารถแทนสายโซ่คาร์บอนหลักได้ด้วยหมู่ R

Transition state:

การสังเคราะห์ [2]catenane L ใช้ผลของแม่พิมพ์ของสารเชิงซ้อนคอปเปอร์ (template effect of a copper complex)



7. เขียน โครงแบบการจัดเรียงอิเล็กตรอน (electronic configuration) ของ $\text{Cu}(0)$ ที่อยู่ในสถานะพื้น (ground state) พร้อมทั้งระบุเลขออกซิเดชันของ Cu ในสารเชิงซ้อน J และเขียนโครงแบบการจัดเรียงอิเล็กตรอนของ Cu ไอออนอิสระในสารเชิงซ้อน J

โครงแบบการจัดเรียงอิเล็กตรอนของ $\text{Cu}(0)$:

เลขออกซิเดชันของ Cu ใน สาร J

โครงแบบการจัดเรียงอิเล็กตรอนของ Cu ใน สาร J

8. จงเลือกรูปร่างเรขาคณิตของคอมเพล็กซ์ไอออนใน L โดยสมมติว่ารูปร่างเรขาคณิตของลิแกนด์ที่สร้างพันธะกับคอมเพล็กซ์ไม่เกิดการเบี่ยงเบนไปจากรูปร่างปกติ วาดแผนภาพของการกระจายระดับพลังงานของ d orbitals โดยใช้ทฤษฎี crystal field พร้อมแกน รวมทั้งบรรจุอิเล็กตรอนลงในแผนภาพที่วาดไว้และหาค่า spin (S) ที่สูงที่สุดของสารเชิงซ้อนชนิดนี้

รูปร่างเรขาคณิตของคอมเพล็กซ์ไอออนใน L:

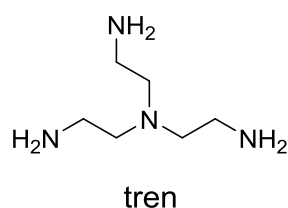
- ☐ Octahedral
☐ Tetrahedral
☐ Square planar
☐ Trigonal bipyramid

แผนภาพการกระจายระดับพลังงานของ d orbitals พร้อมแกน รวมทั้งบรรจุอิเล็กตรอนลงในแผนภาพที่วาดไว้:

S =

9. จากสารประกอบที่กำหนดให้ต่อไปนี้ จงเลือกสารประกอบ (สามารถเลือกได้มากกว่า 1 ข้อ) ที่สามารถกำจัดคอมเพล็กซ์ไอออนในสาร L เพื่อให้ได้ [2]catenane อิสระ:

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



คอปเปอร์ไอออนในสารเชิงซ้อน [2]catenane **L** จะสามารถมีเลขออกซิเดชันได้สองค่าคือ +1 หรือ +2 โดยคอปเปอร์ไอออนที่มีเลขออกซิเดชันต่างกัน จะมีเลขโคออร์ดิเนชันต่างกัน (tetra- หรือ penta-coordinated ตามลำดับ)

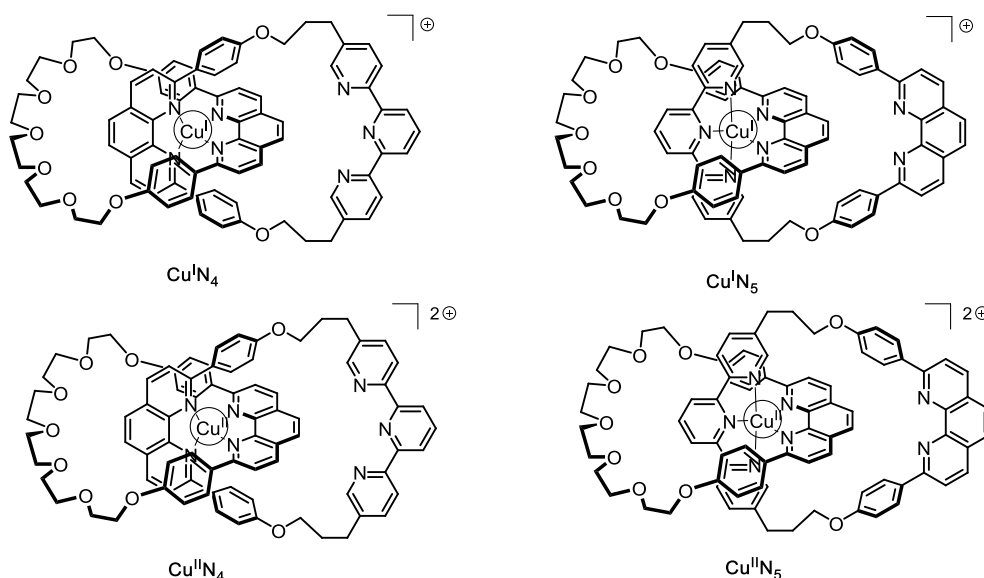


Fig. 1 – [2]catenane **L** states

ความเสถียรของสารเชิงซ้อน Cu(I) จะสามารถพิจารณาได้จากการเปรียบเทียบโครงสร้างเชิงอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structures) กับแก๊สมีตระกูล (noble gas)

10. จงเติมตัวเลขหรือเครื่องหมายกากบาทลงในที่ว่างที่กำหนดให้ต่อไปนี้

Coordination sphere ของโลหะในสารเชิงซ้อน Cu^IN₄ มี ... อิเล็กตรอน

Coordination sphere ของโลหะในสารเชิงซ้อน Cu^IN₅ มี ... อิเล็กตรอน

สารเชิงซ้อน Cu^IN₄ complex มีความเสถียร ☐ มากกว่า / ☐ น้อยกว่า สารเชิงซ้อนของ Cu^IN₅

11. จงเติมตัวย่อของสารเชิงซ้อนในรูปที่ 2 ลงในกล่องสี่เหลี่ยมทึบและเติมสัญลักษณ์ที่กำหนดให้ด้านล่างลงในกล่องสี่เหลี่ยมเส้นประเพื่อแสดงถึงปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของสารเชิงซ้อนที่เกิดขึ้น

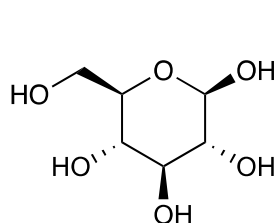
 (การหมุน); $+ e^-$; $- e^-$.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$	→	
↑		↓
	←	

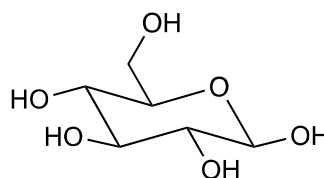
Problem T8 6%	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
	Points	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Score																

Problem T8: การยืนยันโครงสร้างและการสังเคราะห์ inositols

ในปัญหานี้ เราจะให้คำนิยามของโครงสร้างเพื่อแสดงหมู่แบบสามมิติ (3D structure) และโครงสร้างเพื่อให้เห็นมุมมองสามมิติ (perspective formula) ตามรูปที่แสดงดังต่อไปนี้



3D structure



perspective formula

Inositols คือ cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexols สารบางชนิดในกลุ่มสารนี้ที่มีโครงสร้างเป็นวงประกอบด้วยคาร์บอนหกอะตอม เกี่ยวข้องกับกระบวนการทางชีววิทยาหลายอย่าง โดยเฉพาะอย่างยิ่งสาร *myo*-inositol

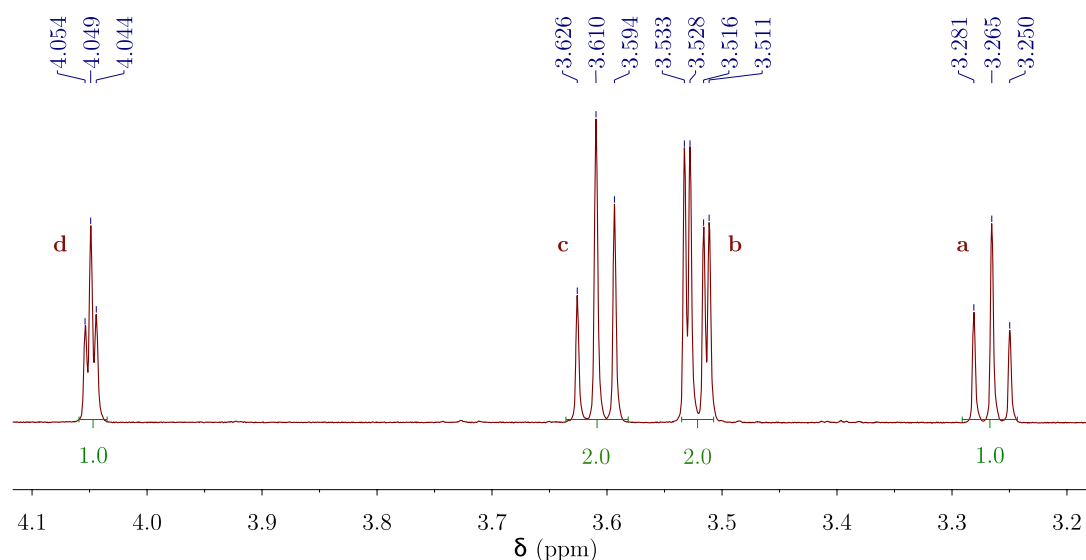
โครงสร้างของ *myo*-inositol

1. วาดโครงสร้างของ Inositols โดยไม่ต้องแสดงรายละเอียดทางสเตอริโอเคมี

กลุ่มสารนี้ประกอบด้วย stereoisomers (ซึ่งรวม enantiomers ด้วย) ที่ต่างกัน 9 แบบ

2. วาดโครงสร้างเพื่อแสดงหมู่แบบสามมิติ “3D structures” ของ stereoisomers ที่มีคุณสมบัติทางแสง (optically active)

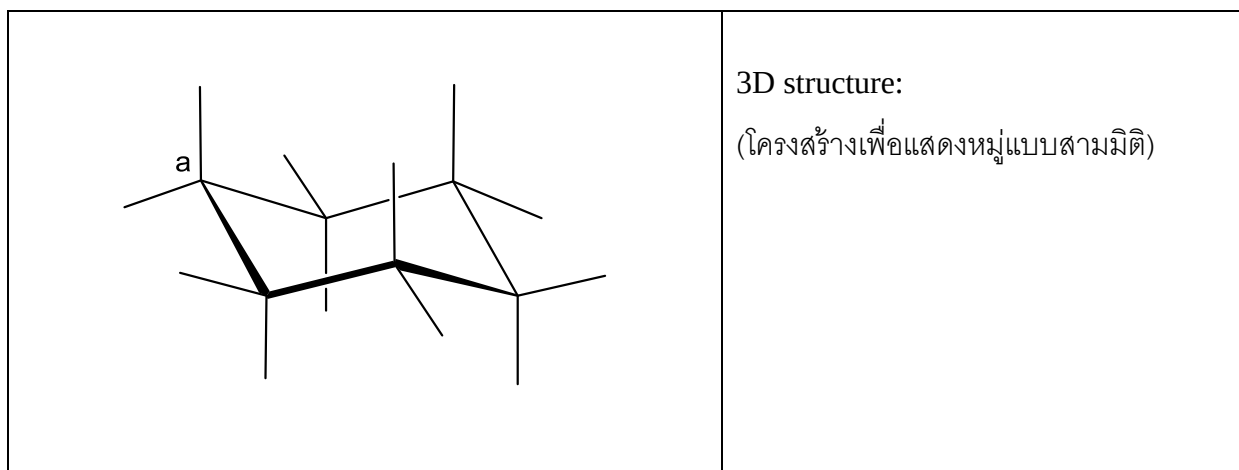
โครงสร้างของ Inositols ชนิดหนึ่งที่ได้รับการศึกษาในข้อนี้ คือ *myo*-inositol โดยสารนี้จะมี chair conformer หลักเพียงอันเดียว ซึ่งสามารถหาโครงสร้างของ conformer นี้ได้จาก ^1H NMR spectrum โดย spectrum ด้านล่างนี้ได้จากเครื่อง 600 MHz in D_2O โดยไม่มีสัญญาณอื่นนอกเหนือจากนี้ ค่า integration จะแสดงไว้ที่ด้านล่างของแต่ละ signal



3. แสดงสูตรโมเลกุล molecular formula ของสารประกอบหลักที่ได้จาก *myo*-inositol ใน ^1H NMR sample ที่มีจำนวนโปรตอนเป็นไปตามที่เห็นใน ^1H NMR spectrum

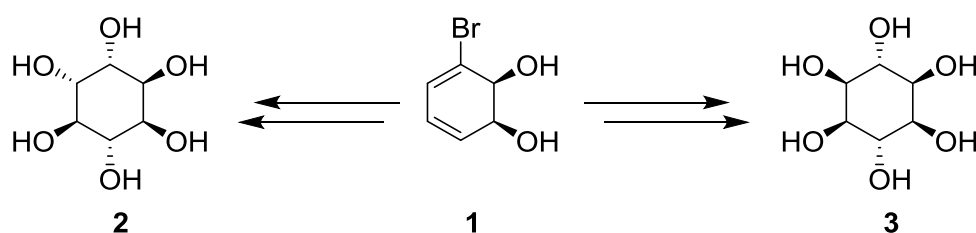
4. จากจำนวนโปรตอน และ integration ของสัญญาณโปรตอน ระบุจำนวนของระนาบสมมาตร (symmetry plane(s)) ที่อยู่ในโมเลกุล (อาจมีระนาบมากกว่าหนึ่งระนาบ)

5. เติมโครงสร้างเพื่อให้เห็นมุมมองแบบสามมิติ “perspective drawing” ของ most stable conformation ของ *myo*-inositol ให้สมบูรณ์ จากนั้นให้ระบุตัวอักษรที่เหมาะสม (a, b, c หรือ d) บนอะตอมไฮโดรเจน โดยใช้ NMR spectrum ด้านบน โดยที่โปรตอน a จะต้องอยู่บนคาร์บอน a ในโครงสร้างที่กำหนดให้ และ วาดโครงสร้างเพื่อแสดงหมู่แบบสามมิติ “3D structure”



การสังเคราะห์ inositols (Synthesis of inositols)

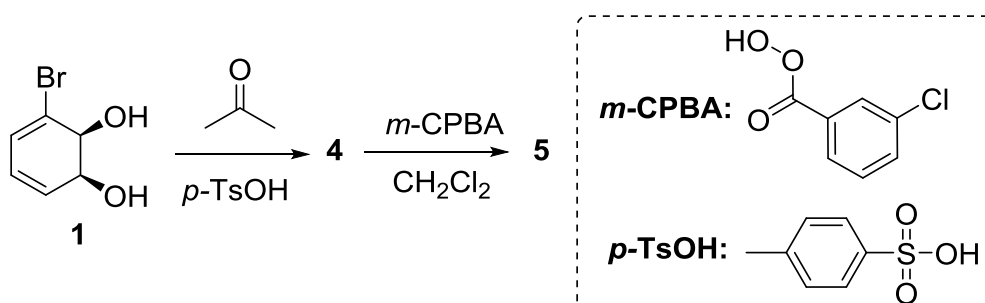
สำหรับการประยุกต์ใช้ทางแพทย์ มีความจำเป็นที่จะต้องสังเคราะห์ inositol phosphates ในปริมาณที่มากเพียงพอ เราจะศึกษาการสังเคราะห์ inositol 2 จาก bromodiol 1

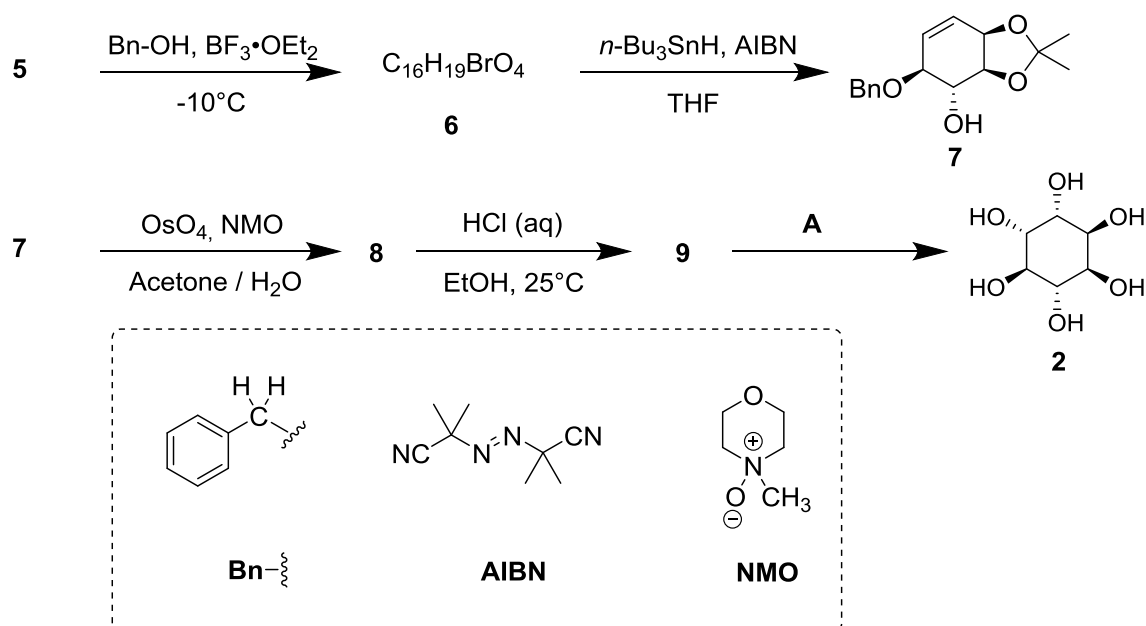


6. เลือก ความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างของ 2 และ 3 (สามารถเลือกได้มากกว่า 1 คำตอบ)

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

Inositol 2 สามารถสังเคราะห์ได้จากสาร 1 โดยมี 7 ขั้นตอน

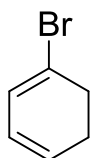




7. วาดโครงสร้างที่แสดงหมู่แบบสามมิติ “3D structure” ของสาร 4

4

8. ปฏิกิริยาที่ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสาร 5 เกิดขึ้นกับพันธะคู่ที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูงที่สุด พิจารณาโครงสร้างของ 1-bromo-1,3-cyclohexadiene ด้านล่าง ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของโครงสร้างของสาร 4 วาดวงกลมล้อมรอบพันธะคู่ที่มีปริมาณอิเล็กตรอนมากที่สุด วาดภาพโครงสร้างอันอื่นๆ เพื่อแสดงผลทางอิเล็กทรอนิกส์ทั้งหมดที่เกิดจากโบรมีนด้วยการใช้รูป (On separate structures, represent all the electronic effects due to the bromine.)



9. วาดโครงสร้างเพื่อแสดงหมู่แบบสามมิติ “3D structure” ของ major diastereomer 5

5

10. บอกจำนวนทั้งหมดของ stereoisomer ของ สาร 5 ที่มีโอกาสเกิดจากปฏิกิริยานี้ โดยเริ่มจากสาร อีแนนทิโอเมอร์บริสุทธิ์ 1 (enantiopure compound 1)

11. สำหรับขั้นตอนที่ $5 \rightarrow 6$ สามารถเกิดผลิตภัณฑ์อีกสารหนึ่งขึ้นได้ โดยมีสูตรโมเลกุลเหมือนกัน เรียกผลิตภัณฑ์นั้นว่า สาร 6' วาดโครงสร้างเพื่อแสดงหมู่แบบสามมิติ “3D structure” ของ 6 และ 6'

6

6'

12. วาดโครงสร้างเพื่อแสดงหมู่แบบสามมิติ “3D structures” ของ major diastereomers 8 และ 9

8

9

13. เลือก set(s) of condition A ที่ถูกต้องในการสังเคราะห์ สาร 2 (อาจมีคำตอบที่ถูกต้องมากกว่า 1 คำตอบ)

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

14. ถ้าหากสาร 1 ไม่มีโบรมีนอยู่ในโมเลกุล ปฏิกิริยาจะเกิดผลิตภัณฑ์อีก stereoisomer นอกเหนือจากสาร 2 กำหนดให้ stereoselectivity ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในการสังเคราะห์สารหลังจากนั้นยังคงไม่เปลี่ยนแปลง และกำหนดให้ขั้นตอนที่เหลือหลังจากนั้นใช้ปริมาณ equivalent ของสารเหมือนกันกับการสังเคราะห์สาร 2 วาดโครงสร้างเพื่อแสดงหมู่แบบสามมิติ “3D structure” ของสาร stereoisomer ที่ได้นี้ พร้อมระบุความสัมพันธ์ของสารนี้กับ สาร 2

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

15. ในการสังเคราะห์สาร 2 จาก สาร 1 เลือกขั้นตอนการเอา protecting groups หรือ directing groups ออก (removal step(s)) (โดยสามารถเลือกได้มากกว่าหนึ่งคำตอบ)

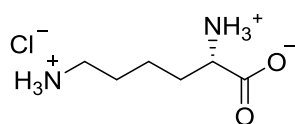
- ☐ 1 $\rightarrow$ 4
- ☐ 4 $\rightarrow$ 5
- ☐ 5 $\rightarrow$ 6
- ☐ 6 $\rightarrow$ 7
- ☐ 7 $\rightarrow$ 8
- ☐ 8 $\rightarrow$ 9
- ☐ 9 $\rightarrow$ 2

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

Problem T9: Synthesis of levobupivacaine

Part I.

Bupivacaine ยาชาเฉพาะที่ซึ่งขายในชื่อการค้าว่า Marcaine เป็นยาที่อยู่ในรายการยาสำคัญขององค์การอนามัยโลก ถึงแม้ในปัจจุบันจะมีการใช้ยาชนิดนี้ในรูปแบบของของผสมราซีมิก (racemic mixture) แต่ก็ได้มีการแสดงให้เห็นแล้วว่า levobupivacaine ซึ่งเป็น enantiomer หนึ่งของสารนี้ เป็นสารที่มีความเป็นพิษต่อระบบหัวใจน้อยกว่าอีกสารหนึ่ง ดังนั้นสารนี้จึงปลอดภัยกว่าการใช้ยานี้ในรูปแบบของของผสมราซีมิก เราสามารถสังเคราะห์ levobupivacaine ได้จาก กรดอะมิโนธรรมชาติ L-Lysine



L-Lysine hydrochloride

1. ระบุ Absolute configuration ของ stereogenic center ใน L-lysine hydrochloride และอธิบายคำตอบของนักเรียน โดย ระบุ ลำดับความสำคัญของหมู่แทนที่ต่าง ๆ ลงในช่องว่าง

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

2. Prefix ตัว L ใน L-lysine ใช้อ้างอิงถึง relative configuration ของสาร เลือก คำตอบที่ถูกต้องทั้งหมดที่เป็นไปได้ต่อไปนี้

- ☐ L-amino acids ธรรมชาติทุกชนิดเป็น levorotatory

☐ L-amino acids ธรรมชาติอาจเป็น levorotatory หรือ dextrorotatory ก็ได้

☐ L-amino acids ธรรมชาติทุกชนิดเป็น (S)

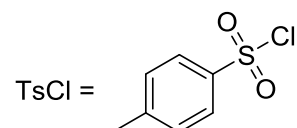
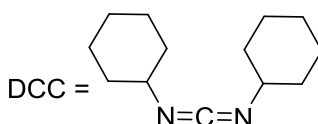
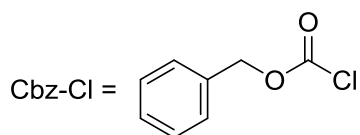
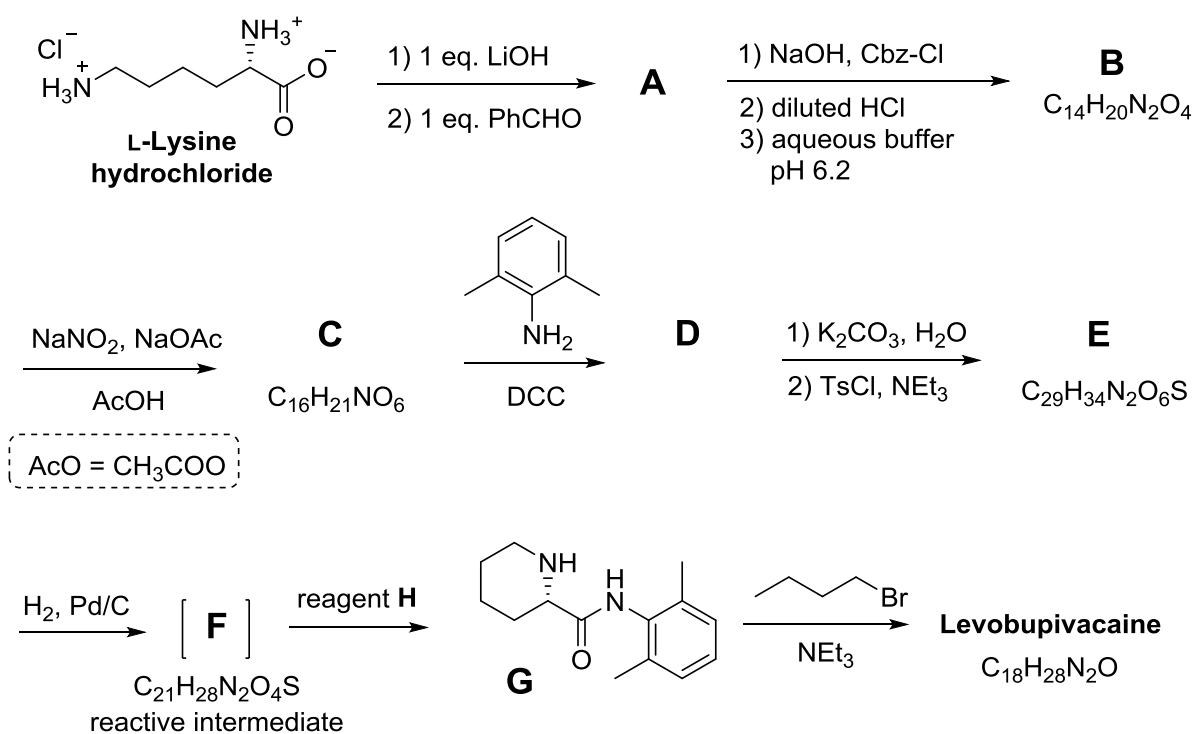
☐ L-amino acids ธรรมชาติทุกชนิดเป็น (R)

ส่วนใหญ่แล้วเราต้องการให้หมู่อะมิโนเพียงหมู่เดียวใน L-lysine เกิดปฏิกิริยา การใช้เกลือ Cu^{2+} และ excess aqueous hydroxide จะสามารถปกป้องหมู่อะมิโนหมู่หนึ่งไว้ได้โดยมีความจำเพาะ (can selectively mask the reactivity of one of the amino groups) หลังจากที่เกิดสารเชิงซ้อนขึ้นแล้ว จะมีเพียงหมู่อะมิโนที่ไม่ได้เกิดเป็นสารเชิงซ้อน (non-complex) เท่านั้นที่จะมีโอกาสทำปฏิกิริยาต่อไป

3. หากพิจารณาว่า L-lysine ทำปฏิกิริยาในลักษณะที่เป็น bidentate ligand และ L-lysine จำนวน 2 โมเลกุล จะ coordinate กับ Cu^{2+} จำนวน 1 ไอออน ในสารละลาย aqueous hydroxide จงเขียนโครงสร้างของ อินเทอร์มีเดียตเชิงซ้อน (intermediate complex) นี้

Complex

นับว่าโชคดีมากที่การสังเคราะห์ levobupivacaine ตามแผนภาพที่แสดงด้านล่างนี้ ถึงแม้ว่าจะไม่เติม Cu^{2+} หมู่อะมิโนที่เกิดปฏิกิริยาก็ยังคงเป็นหมู่เดิม



(benzyloxycarbonyl chloride) (*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide) (*p*-toluenesulfonyl chloride)

หลังจากนี้เป็นต้นไป นักเรียนสามารถใช้ตัวอย่างที่แสดงไว้ในแผนภาพด้านบนได้

4. วาดโครงสร้างของสาร A โดยระบุสเตอริโอเคมีที่เหมาะสม

A

5. การเปลี่ยนจาก L-lysine ไปเป็นสาร **A** มีลักษณะดังนี้ (**เลือก**คำตอบที่ถูกต้อง ซึ่งอาจมีมากกว่าหนึ่งข้อ)

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

6. วาด โครงสร้างของสาร **B–F** โดยแสดงสเตอริโอเคมีที่เหมาะสม

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$	C $C_{16}H_{21}NO_6$
D	E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$

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

7. ในการเปลี่ยนแปลงสาร C เป็นสาร D DCC ทำหน้าที่ใด

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

8. เราใช้ TsCl ในการสังเคราะห์นี้เพื่อช่วยให้เกิดปฏิกิริยาใดต่อไปนี้

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

9. เลือกรีเอเจนต์ทั้งหมดที่เป็นไปได้ที่สามารถใช้เป็นรีเอเจนต์ H

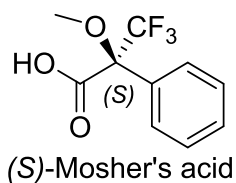
- | | |
|---|---------------------------------------|
| ☐ diluted HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K_2CO_3 | ☐ H_2SO_4 |
| ☐ diluted $KMnO_4$ | ☐ diluted NaOH |
| ☐ $SOCl_2$ | ☐ PCl_5 |

10. วาดโครงสร้างของ levobupivacaine และระบุสเตอริโอเคมีที่เหมาะสม

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

Part II.

การสังเคราะห์ levobupivacaine ต้องใช้ L-lysine ที่เป็นอีนันซีโอเมอร์บริสุทธิ์ (enantiomerically pure L-lysine) วิธีการหนึ่งที่ใช้ยืนยันความบริสุทธิ์ของอีนันซีโอเมอร์ของกรดอะมิโนสามารถทำได้โดยการเปลี่ยนกรดนั้นเป็นเอไมด์โดยใช้ Mosher's acid (ดูโครงสร้างของ (S) isomer ด้านล่างนี้)



11. วาดโครงสร้างของเอไมด์ซึ่งเกิดขึ้นจากการเปลี่ยน α -amino group ของ L-lysine เป็นอนุพันธ์เอไมด์ ด้วย (S)-Mosher's acid พร้อมระบุสเตอริโอเคมีของ chiral center แต่ละตำแหน่ง

12. มีผลิตภัณฑ์กี่ชนิด ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาของ racemic lysine และ (S)-Mosher's acid (มีเพียง α -amino group ของ lysine เท่านั้นที่ทำปฏิกิริยา)

- ☐ Two diastereoisomers.

☐ Four diastereoisomers.

☐ A racemic mixture of two enantiomers.

☐ Four compounds: two enantiomers and two diastereoisomers.

13. เลือกวิธี (สามารถเลือกได้มากกว่าหนึ่งวิธี) ที่สามารถใช้ในการหาความบริสุทธิ์ของอีนันซีโอเมอร์ของ lysine หลังจากเปลี่ยนเป็นอนุพันธ์ (derivatization) ของ (S)-Mosher's acid:

- ☐ NMR spectroscopy.

☐ Liquid chromatography.

☐ Mass spectrometry.

☐ UV-vis spectroscopy.