თეორიული გამოცდა

51st — International Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019

MAKING SCIENCE TOGETHER!

2019-07-26

2018 ANNÉE DE LA CHIMIE de l'école à l'université 2019

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION

ზოგადი ინსტრუქცია

- წინამდებარე თეორიული გამოცდის ბუკლეტი მოიცავს 69 გვერდს.
- თქვენ შეგიძლიათ დაიწყოთ წერა დაუყონებლივ „სტარტის“ ბრძანების შემდეგ.
- თქვენ გაქვთ 5 საათი გამოცდისათვის.
- ყველა შედეგი და პასუხი გარკვევით ჩაწერეთ კალმით საგამოცდო ფურცლის სპეციალურად გამოყოფილ არეში. შედეგები, რომელიც ჩაწერილ იქნება პასუხის უჯრების გარეთ, არ შეფასდება.
- გამოიყენეთ მხოლოდ ის კალკულატორი და კალამი, რომელის გამოცდაზე გადმოგეცათ
- ბუკლეტის ოფიციალური ინგლისური ვერსია შეგიძლიათ მოითხოვოთ მხოლოდ დაზუსტების მიზნით.
- თუ გესაჭიროებათ ოთახის დატოვება (ტუალეტისათვის, დასალევად ან წასახემსებლად), ასწიეთ IChO ბარათი. სუპერვაიზორი მოვა და გაგაცილებთ.
- მრავალ არჩევით პასუხიან კითხვებში: თუ გინდათ პასუხის შეცვლა, გააფერადეთ მთლიანად მონიშნული პასუხის უჯრა და დახატეთ მის გვერდით ცარიელი უჯრა.
- სუპერვაიზერი შეგახსენებთ დროს სდექ (Stop) სიგნალამდე 30 წუთით ადრე.
- მუშაობა უნდა დაამთავროთ დაუყოვნებლივ სდექ (Stop) სიგნალის გაცემის შემდეგ. ნახევარი წუთი ან მეტი დროით გადაცილება გამოიწვევს თეორიული გამოცდის შედეგების განულებას.
- სდექ (Stop) სიგნალის გაცემის შემდეგ ჩადეთ უკან თქვენი ნაშრომი კონვერტში და დაელოდეთ თქვენს ადგილზე. გამოცდის სუპერვაიზერი მოვა თქვენთან კონვერტის თქვენი თანდასწრებით დასალუქად და შეაგროვებს.

გისურვებთ წარმატებას!

სარჩევი

წინამდებარე თეორიული გამოცდა მოიცავს 9 დამოუკიდებელ ამოცანას. თითოეული მათგანის წონითი კოეფიციენტი მოცემულია ფრჩხლებში.

ამოცანა T1: უსასრულო ორმო და ბუტადიენი	(6%)	გვ. 9
ამოცანა T2: წყალბადის წარმოება წყლის დაშლით	(7%)	გვ. 15
ამოცანა T3: ვერცხლის ქლორიდის შესახებ	(5%)	გვ, 22
ამოცანა T4: დენთიდან იოდის აღმოჩენამდე	(7%)	გვ. 28
ამოცანა T5: აზობენზოლი - β-ციკლოდექსტრინის კომპლექსები ნანომანქანების წარმოქმნისთვის	(8%)	გვ. 35
ამოცანა T6: ბლოკ-თანაპოლიმერების დახასიათება	(8%)	გვ. 45
ამოცანა T7: [2]კატენანში ბირთვის ბრუნვა	(6%)	გვ. 54
ამოცანა T8: ინოზიტოლების იდენტიფიკაცია და სინთეზი	(6%)	გვ. 59
ამოცანა T9: ლევობუპივაკაინის სინთეზი	(7%)	გვ.65

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° = 1 mol L^{-1} is omitted.

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

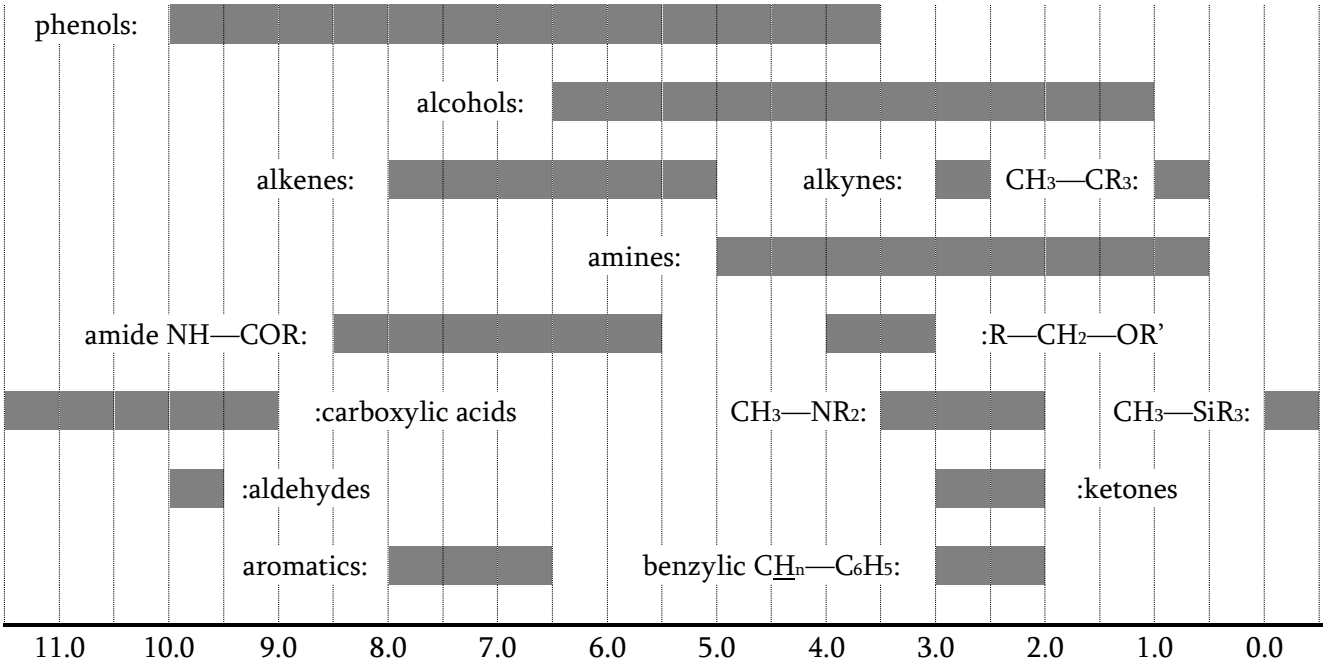
Periodic table

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 -

^{1}H NMR

Chemical shifts of hydrogen (in ppm / TMS)



H-H coupling constants (in Hz)

Hydrogen type	$\lvert J_{ab} \rvert$ (Hz)
$R_2CH_aH_b$	4-20
$R_2H_aC—CR_2H_b$	2-12 if free rotation: 6-8 ax-ax (cyclohexane): 8-12 ax-eq or eq-eq (cyclohexane): 2-5
$R_2H_aC—CR_2—CR_2H_b$	if free rotation: < 0.1 otherwise (rigid): 1-8
$RH_aC=CRH_b$	*cis*: 7-12 *trans*: 12-18
$R_2C=CH_aH_b$	0.5-3
$H_a(CO)—CR_2H_b$	1-3
$RH_aC=CR—CR_2H_b$	0.5-2.5

eq = equatorial, ax = axial

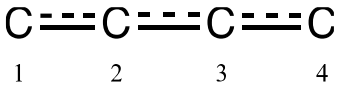
IR spectroscopy table

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
≡C—H (stretching)	3300	strong
=C—H (stretching)	3100-3000	weak
C—H (stretching)	2950-2840	weak
–(CO)—H (stretching)	2900-2800	weak
C≡N (stretching)	2250	strong
C≡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 T1 6%	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
	Points	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Score												

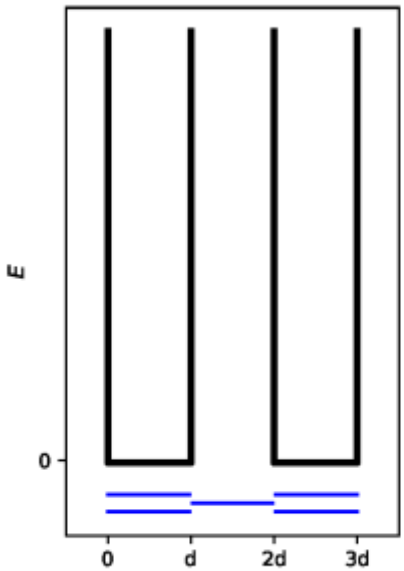
ამოცანა T1. უსასრულო ორმო და ბუტადიენი

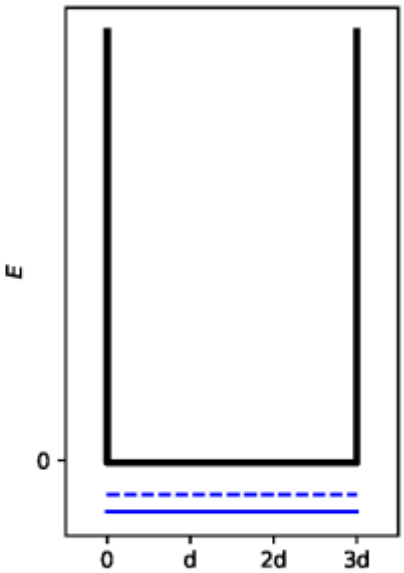
ბუტა-1,3-დიენის მოლეკულა ხშირად იწერება $CH_2 = CH - CH = CH_2$, ერთმაგი და ორმაგი ბმების მონაცვლეობით. მიუხედავად ამისა, მისი ქიმიური რეაქციისუნარიანობა ამ აღწერას არ შეესაბამება და π ელექტრონები უკეთ აღიწერებიან მათი სამ ბმას შორის განაწილებით.



სისტემა შეიძლება მოდელირებული იყოს, როგორც ერთგანზომილებიანი 1D ყუთი (ე.ი უსასრულო ორმო), სადაც ელექტრონები არიან თავისუფალი. ელექტრონის ენერგია უსასრულო ორმოში სიგრძით L, არის $E_n = \frac{n^2h^2}{8m_eL^2}$, სადაც n არის **ნულზე მეტი** დადებითი მთელი რიცხვი.

1. შესწავლილია ორი სხვადასხვა მოდელი. <u>**დაიტანე**</u> <u>**თითოეული მოდელისათვის**</u> მინიმუმ სამი ყველაზე დაბალი ენერგეტიკული დონე შესაბამის დიაგრამაზე, აჩვენე როგორ განსხვავდებიან ფარდობითი ენერგეტიკული დონეები მოდელის შიგნით და მოდელებს შორის.





მოდელი 1 („ლოკალიზებური“) π ელექტრონები ლოკალიზებური არიან ორ ექსტრემალურ ბმაზე და ევოლუციას განიცდის ორ სხვადასხვა უსასრულო პოტენციურ ორმოში სიგრძით *d*.

მოდელი 2 („დელოკალიზებური“) π ელექტრონები დელოკალიზებური არიან მთელ მოლეკულაში და ევოლუციას განიცდის ერთ უსასრულო პოტენციურ ორმოში სიგრძით *3d* .

2. **<u>მოათავსეთ</u>** π ელექტრონები მოდელისათვის **1** წინამდებარე დიაგრამაში და **<u>გამოსახეთ</u>** დამოკიდებულება მოდელიის **1** π-სისტემის მთლიანი ენერგია, როგორც h, m_e და d-ს ფუნქცია.

E(1)=	

3. **<u>მოათავსეთ</u>** π ელექტრონები მოდელისათვის **2** წინამდებარე დიაგრამაში და **<u>გამოსახეთ</u>** დამოკიდებულება მოდელის **2** π-სისტემის მთლიანი ენერგია, როგორც h, m_e და d-ის ფუნქცია.

E(2)=

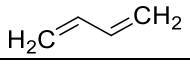
შეუღლების ენერგია არის ფაქტიური π-სისტემის ჯამურ ენერგიას გამოკლებული ეთილენის მოლეკულების ენერგიების ჯამი, რომელიც შეიცავს იმავე რაოდენობით ელექტრონებს.

4. **<u>გამოსახეთ</u>** ბუტადიენის შეუღლების ენერგია ΔE_c, როგორც h, m_e და d-ის ფუნქცია

$\Delta E_c =$

მოდელი **1** და **2** ძალიან გამარტივებულია. ახალი მოდელი ქვემოთ დეტალურად იქნება წარმოდგენილი.

5. <u>**გამოსახეთ**</u> ბუტადიენის სამი სხვა რეზონანსული სტრუქტურა, ლუისის მიხედვით.

იმისათვის, რომ გავითვალისწინოთ ნახშირბადის ატომების ზომები, მოდელი **2** მოდიფიცირდა მოდელში **3** შემდეგნაირად:

-ორმოს ახალი სიგრძე არის L და იმყოფება აბსცისაზე 0-სა და L-ს შორის;

-ნახშირბადის ატომები განლაგებულნი არიან აბსცისებზე L/8; 3L/8; 5L/8 და 7L/8.

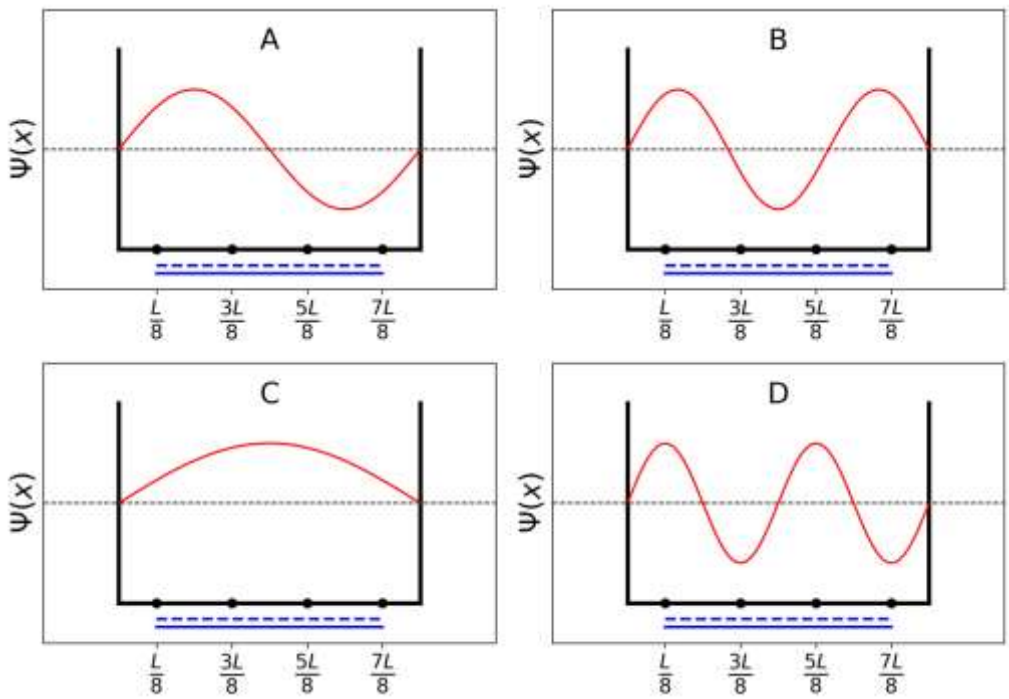
თითოეული დონისათვის n, π ტალღური ფუნქცია არის:

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

და π ელექტრონების სიმკვრივე N π ელექტრონიანი სისტემისათვის არის:

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

ეს ოთხი π-ტალღური ფუნქცია, რომელიც შეესაბამება π-სისტემის მოლეკულურ ორბიტალებს, გამოსახულია ქვემოთ (არეულად)



6. **<u>დაალაგე</u>** ოთხი π ტალღური ფუნქციის ენერგიები (E_A, E_B, E_C და E_D)

< < <

7. **<u>მიანიჭე</u>** აღნიშვნა (A, B, C ან D) ორბიტალების, რომლებიც შევსებულია ელექტრონებით ბუტადიენში.

8. მოდელის **3** შესაბამისად **<u>დაწერეთ</u>** π-ტალღური ფუნქციის ψ_n მნიშვნელობა დაკავებული დონეებისათვის 0, L/4 და L/2 მდებარეობებზე, n=1 და n=2-სთვის, როგორც L-ის ფუნქცია.

$\psi_1(0) =$

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

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

$\psi_2\,(0) =$

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

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

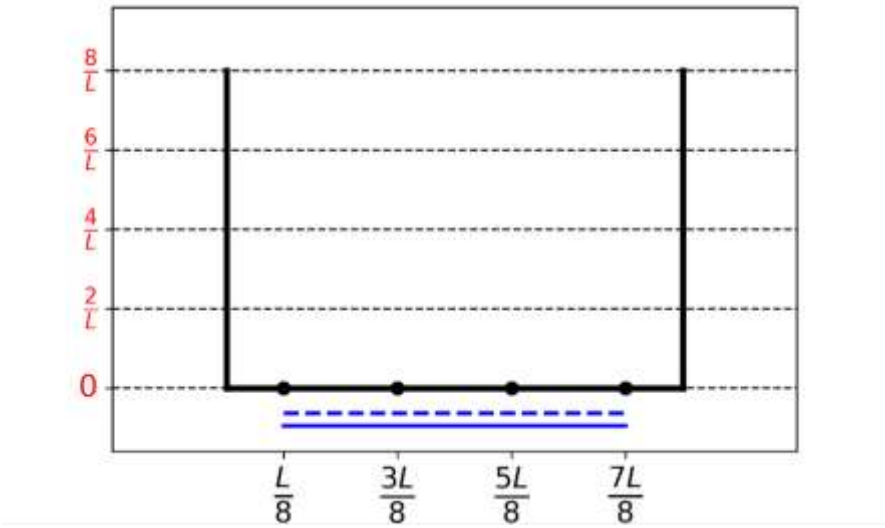
9. მოდელის **3** შესაბამისად **<u>დაწერეთ</u>** π-ელექტრონების სიმკვრივის მნიშვნელობა მდებარეობებში 0, L/4 და L/2

$\rho(0) =$

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

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

10. <u>**დახაზე**</u> π- ელექტრონების სიმკვრივე 0-სა და L-ს შორის.



11. <u>**დაალაგე**</u> შემდეგი CC ბმები (B1, B2,…B5) სიგრძის ზრდის მიხედვით, სიმბოლოების = ან < საშუალებით:

B1: C1C2 ბუტადიენის მოლეკულაში
B2: C2C3 ბუტადიენის მოლეკულაში
B3: C3C4 ბუტადიენის მოლეკულაში
B4: CC ეთანის მოლეკულაში
B5: CC ეთენის მოლეკულაში

Problem T2 7%	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
	Points	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	Score											

ამოცანა T2: წყალბადის წარმოება წყლის დაშლით

მონაცემები:

ნაერთი	$H_2(g)$	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$	$O_2(g)$
$\Delta_f H^\circ$ (კჯ მოლი$^{-1}$)	0	–285.8	–241.8	0
S_m° (ჯ მოლი$^{-1}$ K^{-1})	130.6	69.9	188.7	205.2

მოლეკულური წყალბადი (H_2) შესაძლებელია გამოყენებული იქნას ნახშირბადის დიოქსიდის გამონაბოლქვის მქონე საწვავის ალტერნატივად. შესაბამისად საწვავის გაიაფება და გარემოზე მავნე ზემოქმედების შემცირება დღეისათვის ძირითადი გამოწვევაა. ამ დარგში წყლის დაშლა იმედის მომცემი ტექნოლოგიის კანდიდატია.

1. **<u>ჩაწერეთ</u>** თხევადი წყლის დაშლის რეაქციის გათანაბრებული ტოლობა, <u>წყლისათვის სტექიომეტრული რიცხვი 1-ის გამოყენებით.</u>

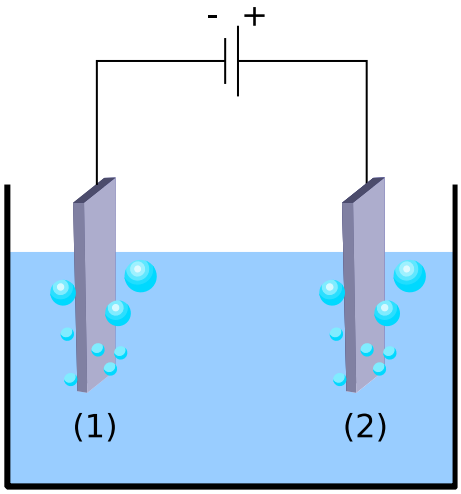
2. გამოიყენეთ მხოლოდ ზემოთ მოცემული თერმოდინამიკური მონაცემები და **<u>რიცხობრივად დაასაბუთეთ</u>** ხელსაყრელია თუ არა თერმოდინამიკურად ეს რეაქცია 298K-ზე.

გამოთვლა:

რეაქცია თერმოდინამიკურად ხელსაყრელია?

☐ დიახ ☐ არა

წყლის დაშლა შეიძლება განხორციელდეს ელექტროქიმიურადაც გენერტორს მიერთებული ორი ელექტროდის გამოყენებით შემჟავებული წყლის აბაზანაში (სურ.1). გაზის ბუშტები წარმოიქმნება ორივე ელექტროდზე.



სურ.1 წყლის-დაშლის ელექტროქიმიური უჯრედი

3. **<u>ჩაწერეთ</u>** თითოეულ ელექტროდზე მიმდინარე გათანაბრებული შეკვეცილი ელექტროქიმიური ნახევარრეაქციები

ელექტროდზე (1): ელექტროდზე (2):

4. გამოიყენეთ ზემოთ მოცემული თერმოდინამიკური მონაცემები (ან კითხვა 2). **<u>განსაზღვრეთ</u>** პირობები, თუ რა ძაბვა უნდა მოვდოთ ელექტროდებს შორის $\Delta E_{applied}$ ΔE_{th}-თან (უნდა გამოითვალოს) შედარებით, რომ პროცესი გამართლებული იყოს 298K-ზე, როცა ყველა პროდუქტი და რეაგენტი თავიანთ სტანდარტულ მდგომარეობაში არიან. **<u>აღნიშნეთ</u>** სწორი პირობები და **<u>დაწერეთ</u>** რიცხობრივი მნიშვნელობა მძიმის შემდეგ 3 ციფრის სიზუსტით.

გამოთვლები: ☐ $\Delta E_{applied}$=ΔE_{th} ☐ $\Delta E_{applied}$>ΔE_{th} ……., როცა ΔE_{th} = ……. ვოლტი *(მნიშვნელობა მძიმის შემდეგ სამი ციფრის სიზუსტით.)* ☐ $\Delta E_{applied}$ < ΔE_{th} *თუ ვერ გამოითვალეთ* ΔE_{th}, *მნიშვნელობა 1.200 V შეგიძლიათ გამოიყენოთ ამოცანის დარჩენილ ნაწილში.*

ექსპერიმენტულად უფრო დიდი ძაბვაა საჭირო, რათა დავაკვირდეთ წყლის დაშლას. მოცემული Pt კათოდისათვის მინიმალური ძაბვა ΔE_{min}, რომელიც საჭიროა წყლის დაშლისათვის, დამოკიდებულია ანოდის ბუნებაზე, როგორც ნაჩვენებია ქვემოთ მოცემულ ცხრილში

ანოდი	ΔE_{min} (V)
IrO_x	1.6
NiO_x	1.7
CoO_x	1.7
Fe_2O_3	1.9

ΔE_{min} *და* ΔE_{th}-ს შორის სხვაობა პასუხისმგებელია დანაკარგებზე მოწყობილობაში.

5. <u>**დაწერეთ**</u> მოწყობილობის მარგი ქმედების კოეფიციენტი (მ.ქ.კ.-power efficiency) η_{elec} (ნაწილი სიმძლავრისა, გამოყენებული წყლის დასაშლელად), როგორც ფუნქცია ΔE_{th} და $\Delta E_{min.}$ დაუშვით, რომ I-ს მიმდინარე მნიშვნელობა ერთიდაიგივეა. <u>**გამოთვალეთ**</u> წყლის ელექტროლიზის მ.ქ.კ., როდესაც გამოყენებულია Pt კათოდი და Fe_2O_3 ანოდი. <u>**დაასახელეთ**</u> ყველაზე ეფექტური ანოდი.

η_{elec} =

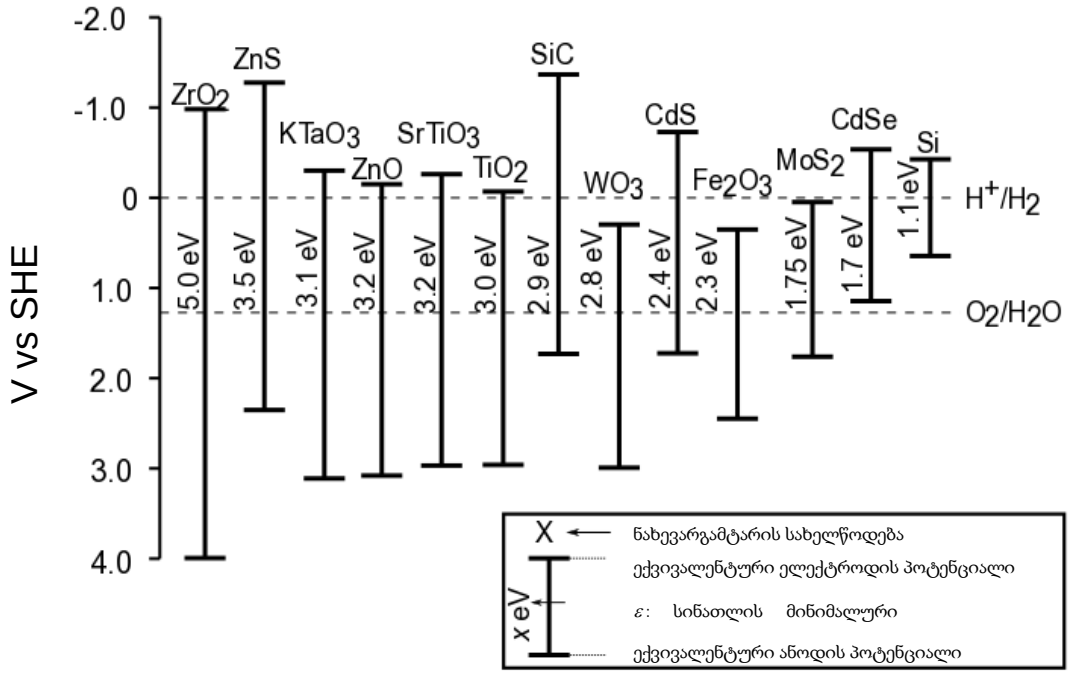
მ.ქ.კ. როცა გამოყენებულია Pt და Fe_2O_3 ელექტროდები:

η_{elec} = %

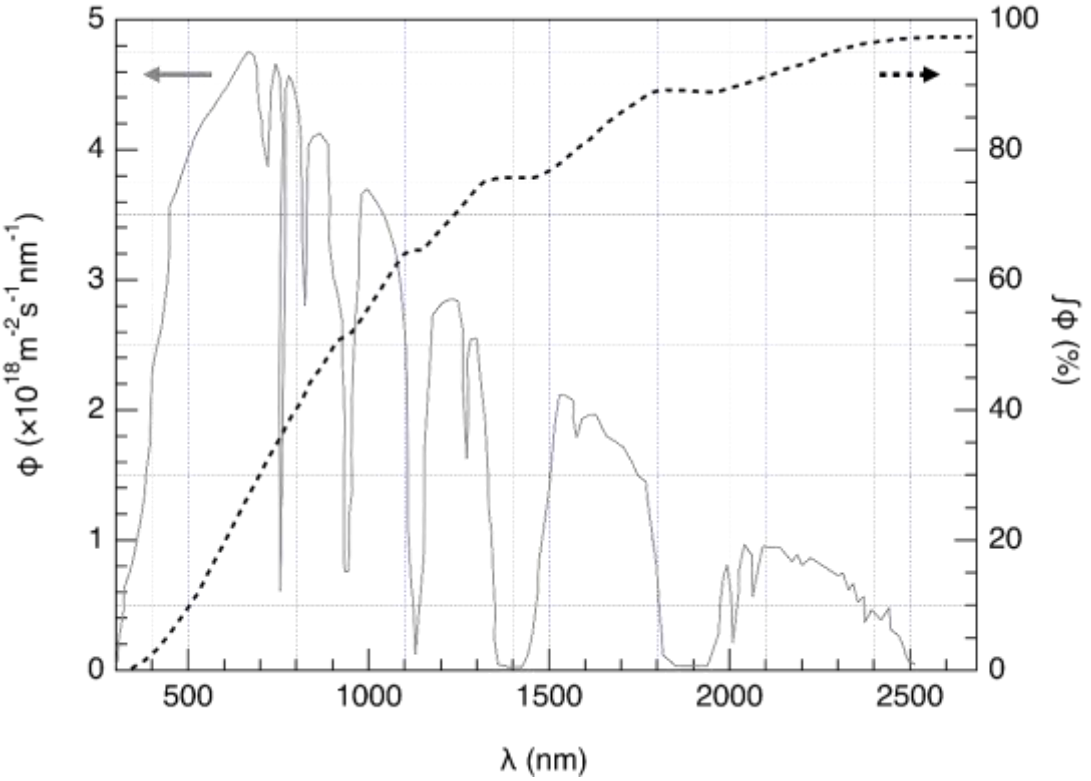
ყველაზე ეფექტური ანოდი:

თუ ვერ გამოთვალეთ η_{elec}, ამოცანის დარჩენილ ნაწილში შეგიძლიათ გამოიყენოთ მნიშვნელობა η_{elec} = 75%

წყლის ელექტროლიზის ალტერნატივა არის პირდაპირი ფოტოკატალიზური დაშლა. ამ დროს იყენებენ ნახევარგამტარს, რომელიც შესაძლებელია აქტივირებული იყოს სინათლის შთანთქმით.



ნახ.2 - სხვადასხვა ნახევარგამტარების აქტივაციის პირობები და ექვივალენტური ელექტროდების პოტენციალები. წყვეტილი ხაზი შეესაბამება წყლის ჟანგვა-აღდგენის პოტენციალს. SHE- წყალბადის სტანდარტული ელექტროდი



ნახ.3-მარცხენა ღერძი: მზის ფოტონის ნაკადის სპექტრალური განაწილება ϕ. ფოტონების ნაკადი არის დროის ერთეულში ნახევარგამტარის ფართის ერთეულზე დაცემული ფოტონების რაოდენობა. მარჯვენა ღერძი და წყვეტილი ხაზი: კუმულატიური ფოტონების ნაკადი (ე.ი. ყველაზე მოკლე ტალღის სიგრძის ფოტონების ნაკადის ნაწილი)

6. **<u>შეაფასეთ</u>** მზის ფოტონების ნაკადის ნაწილი, რომელსაც შეუძლია შემდეგი ნახევარგამტარების აქტივაცია TiO_2, CdS, Si. **<u>მოახდინეთ</u>** განტოლების ცხადი სახით ფორმულირება და აჩვენეთ გამოთვლებში გამოყენებული ერთეულები.

ახსნა / გამოთვლა:

	მიახლოებითი ნაწილი
TiO_2	%
CdS	%
Si	%

ნახევარგამტარის აქტივაციას მივყავართ ზედაპირული პოტენციალის მოდიფიკაციამდე ისე, რომ იგი შეგვიძლია განვიხილოთ, როგორც სხვადასხვა პოტენციალის მქონე ორი ელექტროდი.

7. გამოიყენეთ ნახ.2-ზე ნაჩვენები მონაცემები, მოცემულ ჩამონათვალში **<u>აირჩიეთ</u>** ნახევარგამტარ(ებ)ი, რომლებსაც გააქტიურების შემდეგ შეუძლიათ ითამაშონ, როგორც ანოდის, ისე კათოდის როლი წყლის დაშლაში.

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

8. **<u>დაწერეთ</u>** ნახევარგამტარი, რომელიც გამოყენებული იქნება, როგორც კათოდი და როგორც ანოდი და მოსალოდნელი იქნება ყველაზე ეფექტური წყლის მზის სინათლით დაშლისას.

H_2 და O_2 -ის გამოყოფა, როცა ნახევარგამტარი დაასხივეს მოდელირებული მზის სხივით $T = 25$ °C-ზე და p_{atm}-ზე ახლახანს იყო შესწავლილი. $P = 1.0$ კვტ მ$^{-2}$ სიმძლავრის სინათლის სხივის და ფოტოელექტროდის $S = 16$ მმ^2 ზედაპირით, გამოყენებით $V = 0.37$ სმ^3 წარმოქმნილი H_2(გ) გაზომილი იქნა რეაქციის დაწყებიდან $\Delta t = 1$ სთ-ის შემდეგ.

9. **<u>გამოთვალეთ</u>** გარდაქმნის მ.ქ.კ η_{direct}.

გამოთვლები: η_{direct} = % *თუ ვერ გამოთვალეთ η_{direct}, ამოცანის დარჩენილ ნაწილში შეგიძლიათ გამოიყენოთ მნიშვნელობა η_{direct} = 10%*

ამგვარად, შესაძლებელია შევადაროთ მზის ენერგიის წყალბადში გარდაქმნის ორი მეთოდი: პირდაპირი ფოტოკატალიზი და ირიბი ფოტოელექტროლიზი, რომელიც აერთიანებს ფოტოელექტრულ პანელს ელექტროლიზერთან. ბაზარზე ფოტოელექტრული პანელის ეფექტურობა არის მიახლოებით η_{panels} = 20%.

10. **<u>შეადარეთ</u>** ამ ორი მოდელის მ.ქ.კ. η_{direct} და $\eta_{indirect}$, როცა ელექტროლიზისათვის გამოყენებულია Fe_2O_3 და Pt ელექტროდები.

გამოთვლები:
☐ $\eta_{direct} > \eta_{indirect}$ ☐ $\eta_{direct} \approx \eta_{indirect}$ ☐ $\eta_{direct} < \eta_{indirect}$

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

ამოცანა T3: ვერცხლის ქლორიდის შესახებ

მონაცემები 298 K-ზე:

$pK_{s1}(AgCl) = 9.7$; $pK_{s2}(Ag_2CrO_4) = 12$
კომპლექსის წარმოქმნის კონსტანტა $[Ag(NH_3)_n]^+$: $\beta_n = 10^{7.2}$
პოტენციალი სტანდარტული წყალბადის ელექტროდის მიმართ:
სტანდარტული პოტენციალი $Ag^+/Ag(s)$: $E^\circ(Ag^+/Ag(s)) = 0.80$ V
პირობითი პოტენციალი (Apparent potencial) $O_2(aq)/HO^-(aq)$ (ზღვის წყალში): $E'(O_2(aq)/HO^-(aq)) = 0.75$ V

ნაწილი A: ციტატები ლუის ჯოზეფ გეი-ლუსაკის ქიმიის გაკვეთილიდან

ქვემოთ ჩამოთვლილი ციტატები ლუის ჯოზეფ გეი-ლუსაკის ქიმიის გაკვეთილიდან (ფრანგი ქიმიკოსი და ფიზიკოსი, 1778-1850) ეხება ვერცხლის ქლორიდის ზოგიერთ თვისებას.

ციტატა A: "მე ახლა ვისაუბრებ ვერცხლის ქლორიდის შესახებ, რომელიც რძისფერი თეთრი მყარი ნივთიერებაა. ის ადვილად მიიღება მარილმჟავას ჩასხმით ვერცხლის ნიტრატის წყალხსნარში."
ციტატა B: "ამ მარილს არა აქვს გემო, რადგან ის უხსნადია."
ციტატა C: "ეს ნაერთი სრულიად უხსნადია სპირტში და მჟავებშიც კი, გარდა კონცენტრირებული მარილმჟავისა, რომელიც ადვილად ხსნის მას."
ციტატა D: "მეორეს მხრივ, ვერცხლის ქლორიდი კარგად ხსნადია ამიაკის წყალხსნარში."
ციტატა E: "შემდეგ, ვერცხლის ქლორიდის წარმოქმნა ისევ შესაძლებელია მჟავის დამატებით, რომელიც რეაგირებს ამიაკთან."
ციტატა F: "თუ თქვენ გამოიყენებთ ვერცხლის ჭურჭელს მარილიანი ზღვის წყლის ასაორთქლებლად, მიიღებთ მინარევების შემცველ ნატრიუმის ქლორიდს, შერეულს რძისფერ-თეთრ მყარ ნივთიერებასთან."

1. **ციტატა A:** <u>**დაწერეთ**</u> AgCl(s)-ის წარმოქმნის გათანაბრებული ქიმიური ტოლობა.

2. **ციტატა B:** <u>**გამოთვალეთ**</u> AgCl(s)-ის ხსნადობა *s* წყალში 298K-ზე მოლი ლ$^{-1}$ ერთეულებში.

გამოთვლები:

s = მოლი ლ$^{-1}$

3. **ციტატა C:** მაღალ კონცენტრირებულ ქლორიდიონების ხსნარში წარმოიქმნება ზუსტად განსაზღვრული კომპლექსი სტექიომეტრიით 1:2. ქვემოთ მოცემულ თვისობრივ ღერძზე (pCl იზრდება მარცხნიდან მარჯვნივ), **<u>განათავსეთ</u>** ვერცხლის შემცველი ნაწილაკის თითოეული ფორმა, რომელიც პრედომინანტურია (ან არსებობს, მყარი ნივთიერებებისთვის). pCl მნიშვნელობების დაწერა არ არის საჭირო.

ციტატა D: როდესაც ამიაკი ემატება ვერცხლის ქლორიდს, წარმოიქმნება კომპლექსი n ზუსტად განსაზღვრული სტექიომეტრიით.

4. **<u>დაწერეთ</u>** გათანაბრებული ტოლობა, რომელიც შეესაბამება კომპლექსის $[Ag(NH_3)_n]^+$ სინთეზს ვერცხლის ქლორიდიდან და **<u>გამოთვალეთ</u>** შესაბამისი წონასწორობის მუდმივა.

ტოლობა:

გამოთვლები:

K =

თუ ვერ გამოთვლით K-ს, ამოცანის დარჩენილ ნაწილში შეგიძლიათ გამოიყენოთ შემდეგი მნიშვნელობა: K = 10^{-3}

5. ამიაკი ემატება 0.1 მოლ ვერცხლის ქლორიდს 1 ლ წყალში იქამდე, ვიდრე არ გაქრება ბოლო მყარი ნაწილაკი. ამ მომენტში [NH_3] = 1.78 მოლი $ლ^{-1}$. **<u>განსაზღვრეთ</u>** კომპლექსის სტექიომეტრია. უგულებელყავით განზავების გავლენა.

გამოთვლები: *n* =

6. **<u>დაწერეთ</u>** გათანაბრებული ქიმიური ტოლობა, რომელიც შეესაბამება **ციტატა E**-ს.

7. ჩათვალეთ, რომ ზღვის წყალს აქვს მცირედ ტუტე არე, მდიდარია ჟანგბადით და ვერცხლს შეუძლია აღადგინოს ჟანგბადი ამ პირობებში. **<u>დაწერეთ</u>** გათანაბრებული ქიმიური ტოლობა, რომელიც შეესაბამება **ციტატა F-ში** ნახსენები მყარი ნივთიერების წარმოქმნას. <u>ჟანგბადისთვის აიღეთ სტექიომეტრიული კოეფიციენტი 1</u>. **<u>გამოთვალეთ</u>** მისი წონასწორობის კონსტანტა 298K-ზე.

ტოლობა: გამოთვლები:

K =

ნაწილი B: მორის მეთოდი

მორის მეთოდი ეფუძნება Cl^- იონების კოლორიმეტრულ გატიტვრას Ag^+-ით კალიუმის ქრომატის თანაობისას ($2K^+$, CrO_4^{2-}). სამი წვეთი (≈0.5 მლ) K_2CrO_4-ის ხსნარი დაახლოებით $7.76 \cdot 10^{-3}$ მოლი ლ$^{-1}$ რაოდენობით ემატება უცნობი კონცენტრაციის C_{Cl} ნატრიუმის ქლორიდის V_0 = 20.00 მლ ხსნარს. შემდეგ ეს ხსნარი იტიტრება ვერცხლის ნიტრატით (Ag^+, NO_3^-) C_{Ag} = 0.050 მოლი ლ$^{-1}$, რომელსაც მაშინვე მივყავართ მყარი **A** ნივთიერების წარმოქმნასთან. წითელი ნალექი (მყარი ნივთიერება **B**) წარმოიქმნება, როცა V_{Ag} = 4.30 მლ.

8. <u>**დაწერეთ**</u> ექსპერიმენტის დროს მიმდინარე ორი რეაქციის გათანაბრებული ტოლობა. <u>**გამოთვალეთ**</u> შესაბამისი წონასწორობის კონსტანტები.

K°_1 =

K°_2 =

9. <u>**განსაზღვრეთ**</u> მყარი ნივთიერებები.

მყარი ნივთიერება **A**:

მყარი ნივთიერება **B**:

10. <u>**გამოთვალეთ**</u> ქლორიდ იონების უცნობი კონცენტრაცია C_{Cl} ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარში.

გამოთვლები: C_{Cl} = მოლი ლ$^{-1}$ *თუ ვერ გამოთვლით C_{Cl}, ამოცანის დარჩენილი ნაწილისთვის გამოიყენეთ მნიშვნელობა C_{Cl} = 0.010 მოლი ლ$^{-1}$*

11. **<u>გამოთვალეთ</u>** მინიმალური მოცულობა V_{Ag}(min), რომლისთვისაც დაილექება AgCl(s).

გამოთვლები: V_{Ag}(min) = მლ

12. **<u>გამოთვალეთ</u>** ქლორიდ იონების დარჩენილი კონეცენტრაცია $[Cl^-]_{res}$, რომლის დროსაც ვერცხლის ქრომატი დაიწყებს დალექვას. ორი მნიშვნელობის შედარებით **<u>დაასაბუთეთ</u>** თუ რატომ არის CrO_4^{2-} კარგი ინდიკატორი გატიტვრის საბოლოო წერტილისთის.

გამოთვლები:

$[Cl^-]_{res}$ = მოლი $ლ^{-1}$

CrO_4^{2-} is a good titration endpoint indicator because:

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

ამოცანა T4: დენთიდან იოდის აღმოჩენამდე

მე-19 საუკუნეში ფრანგმა მეწარმემ B. Courtois-მ დაიწყო ნიტრატის **A** წარმოება ($M_A(NO_3)_m$), რომელიც გამოიყენებოდა დენთისთვის. თავიდან ხდებოდა აზიიდან იმპორტი, ხოლო შემდეგ A იწარმოებოდა ნიტრატიდან **B** ($M_B(NO_3)_n$) მიმოცვლის რეაქციის გამოყენებით **C** ნაერთთან, რომელიც მიიღებოდა მწვანე წყალმცენარეებიდან.

1. იპოვეთ **A** და **B** ნიტრატების ფორმულები თუ ცნობილია, რომ ისინი არის ტუტე და ტუტე მიწა მეტალების (M_A და M_B) უწყლო მარილები. ერთ-ერთი ნიტრატი შეიცავს არაუმეტეს 1% (მასით) არამეტალურ მინარევს, ხოლო მეორე შეიცავს 9 ± 3% (მასით) მინარევს. ნიმუშებში M_A და M_B მეტალების შემცველობა არის 38.4 % და 22.4 % (მასით), შესაბამისად. <u>**დაადასტურეთ**</u> თქვენი პასუხი გამოთვლებით.

A: და **B**:

A-ს მისაღებად 262.2 გ მყარი ნაერთი C დაემატა ხსნარს, რომელიც შეიცავდა 442.8 გ **B**-ს. ცნობილია, რომ **B** არის ჭარბად აღებული. რეაქციის შედეგად წარმოიქმნა 190.0 გ თეთრი ნალექი **D,** რომელიც მოცილდა გაფილტვრით. ფილტრატი აორთქლეს და მიღებული მყარი ნარევი **E** გაახურეს მანამ, სანამ ნიმუშის მასა (რომელიც შეიცავდა მხოლოდ ნიტრიტებს NO_2^-) არ გახდა მუდმივი. ერთადერთი აირადი პროდუქტი იყო ჟანგბადი: 60.48 ლ 0 °C-ზე და 1 ატმ-ზე (ჟანგბადი შეიძლება ჩაითვალოს იდეალურ გაზად).

2. <u>**გამოთვალეთ**</u> ნარევის **E** შედგენილობა (მასური %) თუ დავუშვებთ, რომ ნარევი შეიცავს მხოლოდ **A** და **B** ნაერთებს და არ შეიცავს სხვა მინარევებს და რომ C ნივთიერება აღებულია სუფთა უწყლო ფორმით.

მასური % **A**: და **B**:

3. **<u>განსაზღვრეთ</u>** C და D ნაერთების ფორმულები და **<u>დაწერეთ</u>** B და C-ს შორის მიმდინარე რეაქციის გათანაბრებული ტოლობა.

C: და **D**:

რეაქცია **B** და **C**-ს შორის

1811 წელს მწვანე წყალმცენარეების ნაცარზე მუშაობისას Courtois-მ შეამჩნია რომ სპილენძის ჭურჭელი ცვდებოდა ჩვეულებრივზე უფრო მალე. სანამ ის ამ ფენომენს სწავლობდა, მისი კატა შევიდა ლაბორატორიაში და დააქცია კონცენტრირებული გოგირდმჟავა გამომშრალი წყალმცენარეების ნაცარზე. ჭურჭლიდან მაშინვე გამოიყო

იისფერი ორთქლი (**1**, გოგირდმჟავა არის მჟანგავი): აღმოჩენილი იქნა იოდი (I_2)! იოდი იწვევდა სპილენძის კოროზიას (**2**). თუმცა, იოდის სამედიცინო გამოყენების გამო Courtois-მ დაიწყო მისი სამრეწველო წარმოება წყალმცენარეებზე ქლორის (**3**) მოქმედებით. დღესდღეობით იოდი მიიღება სხვადასხვა რეაგენტებიდან (NO_3^-, I^-, H^+) (**4**) ან (IO_3^-, I^-, H^+) (**5**).

4. <u>**დაწერეთ**</u> **1-5** რეაქციების გათანაბრებული ტოლობები.

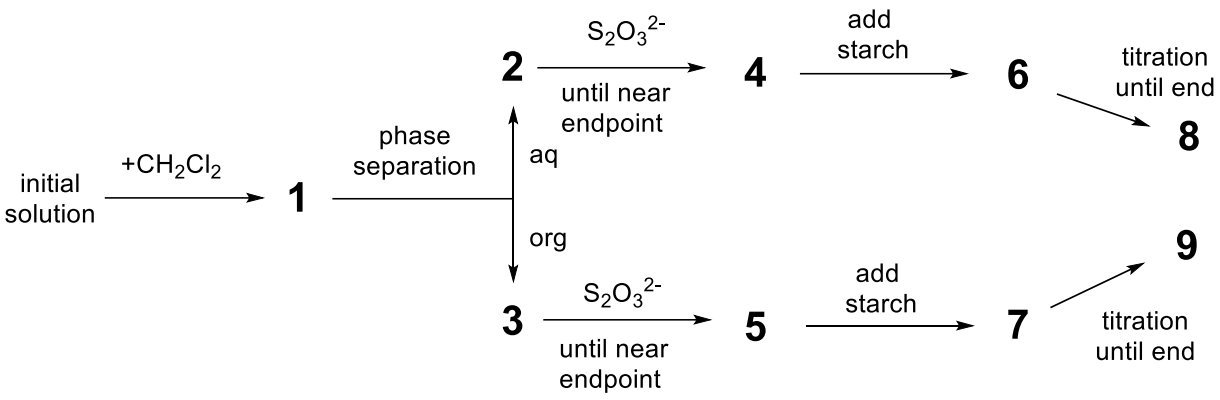
1
2
3
4
5

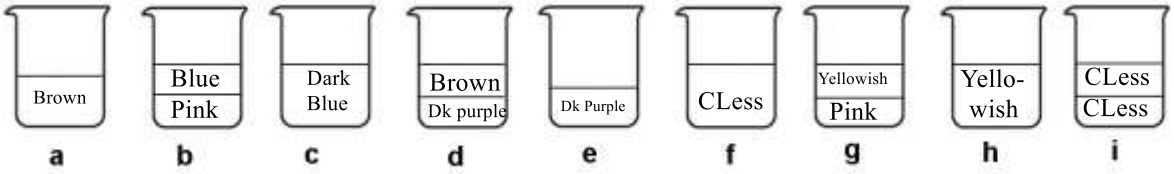
იოდის ხსნადობა წყალში არის ძალიან დაბალი, თუმცა მნიშვნელოვნად იზრდება იოდიდ იონების დამატების შემთხვევაში. ისინი ერთად წარმოქმნიან ტრიიოდიდს, I_3^-:

$$I^-(aq) + I_2(aq) = I_3^-(aq) \qquad (\mathbf{6})$$

წონასწორობა (**6**) შეიძლება შესწავლილი იყოს I_2-ის დიქლორომეთანით ექსტრაქციით. I^- და I_3^- არ იხსნება ორგანულ გამხსნელებში, ხოლო I_2 იხსნება. დიქლორმეთანით ექსტრაგირდებისას იოდის კონცენტაცია 15-ჯერ აღემატება წყალში მის კონცენტრაციას.

ჩატარდა შემდეგი ექსპერიმენტი. საწყისი ხსნარის მოსამზადებლად მყარი იოდის რამდენიმე სუფთა კრისტალი გახსნეს 50.0 მლ კალიუმის იოდიდის წყალხსნარში (0.1112 გ). შემდეგ დაამატეს 50.0 მლ დიქლორმეთანი და ნარევი ძლიერად შეანჯღრიეს წონასწორობის მიღწევამდე. ფაზების გაყოფის შემდეგ, თითოეული ფაზა გატიტრეს 16.20 მლ (ორგანული ფაზა) და 8.00 მლ (წყლის ფაზა) ნატრიუმის თიოსულფატის პენტაჰიდრატის (14.9080 გ 1.000 ლ ხსნარში) სტანდარტული წყალხსნარით სახამებლის თანაობისას. პროცესი სქემატურად გამოსახულია ქვემოთ:





CLess = coulourless Dk = dark

5. <u>იპოვეთ</u> შესაბამისობა სქემის ეტაპებს (**1**–**9**) და სქემატურ სურათებს (**a**–**i**) შორის რომელიც მათ გამოსახავს.

ეტაპები	სურათები
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. <u>**დაწერეთ**</u> ორი შესაძლო ქიმიური რეაქციის გათანაბრებული ტოლობა, რომელიც მიმდინარეობს წყლის ფაზაში გატიტვრის პროცესში იოდის ნაწილაკებს და ნატრიუმის თიოსულფატს შორის.

7. <u>**გამოთვალეთ**</u> იოდის მასა, რომელიც გამოყენებული იყო საწყისი ხსნარის მოსამზადებლად.

$m(I_2)$ = g

8. <u>**გამოთვალეთ**</u> (**6**) რეაქციის წონასწორობის კონსტანტა $K°$

$K^\circ =$

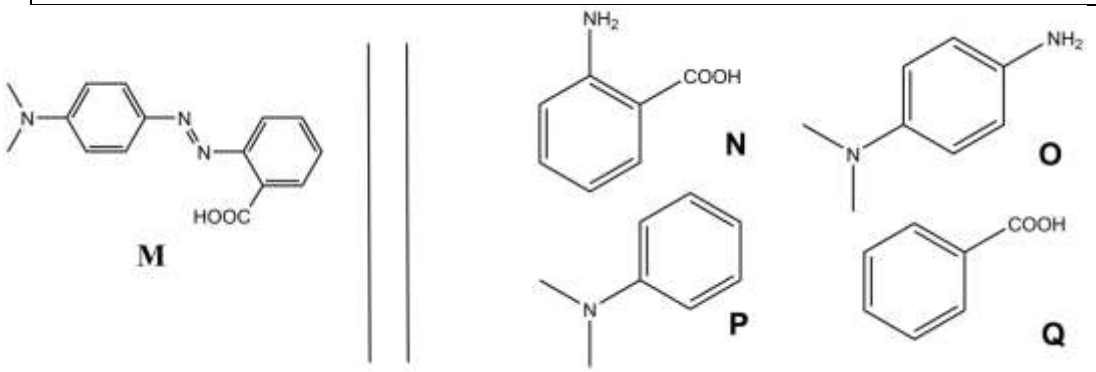
Problem T5 8%	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
	Points	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Score													

ამოცანა T5: აზობენზოლი - β-ციკლოდექსტრინის კომპლექსები ნანომანქანების წარმოქმნისთვის

ნანომანქანები არის მოლეკულური ასამბლეები, რომელიც საშუალებას იძლევა გარდაიქმნას ენერგიის წყაროდ ნანო-მოძრაობაში და გამოიყენება წამლების გადატანაში. გარკვეული რაოდენობა ნანომანქანები იყენებენ დასხივებით ინიცირებულ აზო ნაერთების (R–N=N–R’) იზომერიზაციას.

1. **<u>დაწერეთ</u>** აზობენზოლის (H_5C_6–N=N–C_6H_5) სტერეოიზომერები და **<u>გაავლეთ</u>** ხაზი ყველაზე დაშორებულ ორ ნახშირბად ატომს შორის. **<u>შეადარეთ</u>** ეს მანძილები (d_{trans} და d_{cis}).

trans	*cis*
შედარება: d_{trans}	d_{cis}



*ნახ. 1 – შესაძლო რეაგენტები **M** ნივთიერების სინთეზისთვის.*

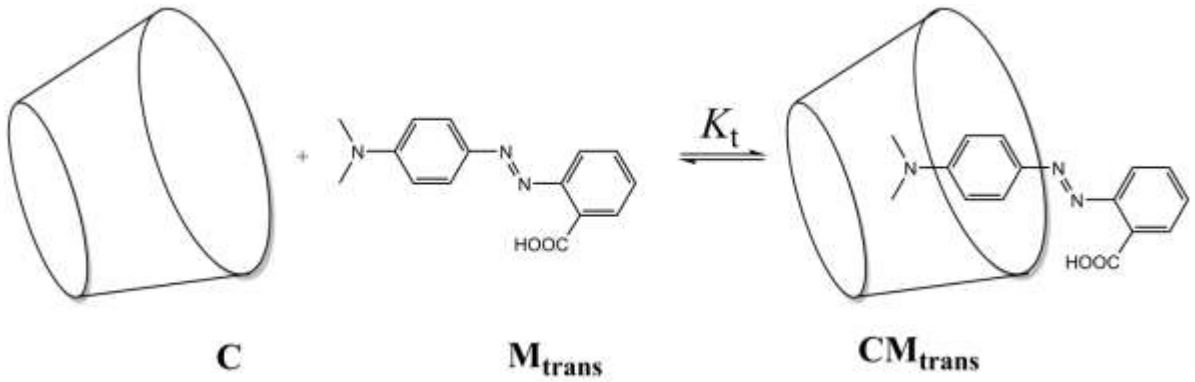
2. M შეიძლება მიღებულ იქნას ორ სტადიად მარტივი რეაგენტებიდან (ნახ.1). შეარჩიეთ შემოთავაზებულ რეაგენტებს (**N**-დან **Q**-მდე) შორის ისინი, რომელთა გამოყენებითაც

შესაძლებელია **M**-ის მიღება ძალიან მაღალი რეგიოსელექტიურობით. ნატრიუმის ნიტრიტი ($NaNO_2$) მარილმჟავას ცივ წყალხსნარში გამოიყენება რეაგენტად სინთეზის პირველ საფეხურზე.

რეაგენტები: და

ასოციაციის კონსტანტას K_t განსაზღვრა

β-ციკლოდექსტრინი (**C**, სურ. 2) არის გლუკოზის ჰეპტამერი, რომელსაც შეუძლია აზო ნაერთებთან წარმოქმნას ჩართული კომპლექსები. დავალებებში 3-დან 6-მდე, სპექტროსკოპიის საშუალებით განვსაზღვრავთ ასოცირების კონსტანტას K_t რომელიც შეესაბამება ჩართულ კომპლექსს CM_{trans}, როგორც გამოსახულია ნაზ.2-ზე.



ნახ. 2 – **CM_{trans}** *ჩართული კომპლექსის წარმოქმნა.*

რამდენიმე ხსნარი მომზადდა **C** და **M_{trans}**-ის განსხვავებული პროპორციით შერევით, რომლის დროსაც მიიღება ხსნარები საწყისი კონცენტრაციებით $[C]_0$ და $[M_{trans}]_0$. $[M_{trans}]_0$ იდენტურია ყველა ხსნარისთვის, ხოლო $[C]_0$ იცვლება. ფიქსირებულ ტალღის სიგრძეზე ჩავწერეთ თითოეულ ხსნარსა და სუფთა **M_{trans}**-ის ხსნარის შთანთქმებს შორის ΔA განსხვავების ცვალებადობა. ჩავინიშნეთ შთანთქმის მოლური კოეფიციენტები **CM_{trans}** და **M_{trans}**, $\varepsilon_{CMtrans}$ და ε_{Mtrans}, შესაბამისად. L არის ნიმუშში სხივის გავლის მანძილი. **C**(ε_C)-ს შთანთქმა უგულებელყოფილია.

3.<u>**აჩვენეთ**</u> რომ $\Delta A = \alpha \cdot [CM_{trans}]$ და <u>**გამოსახეთ**</u> α უცნობი კონსტანტ(ებ)ით.

დემონსტრირება:

$\alpha =$

4. **<u>აჩვენეთ</u>** რომ, როცა **C** არის ბევრად ჭარბი $\mathbf{M_{trans}}$-თან შედარებით (*i.e.* $[\mathbf{C}]_0 >> [\mathbf{M_{trans}}]_0$), **C**-ის კონცენტრაცია შეიძლება მიჩნეული იყოს მუდმივად, $[\mathbf{C}] \simeq [\mathbf{C}]_0$.

დემონსტრირება:

5. **<u>აჩვენეთ</u>** რომ, როცა **C** არის ბევრად უფრო ჭარბი $\mathbf{M_{trans}}$-თან შედარებით (*მაგ.* $[\mathbf{C}]_0 >> [\mathbf{M_{trans}}]_0$), $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [\mathbf{C}]_0}{1+K_t \cdot [\mathbf{C}]_0}$ და **<u>გამოსახეთ</u>** β კონსტანტ(ებ)ის და საწყისი კონცენტრაცი(ებ)ის საშუალებით.

დემონსტრირება:

$\beta =$

6. <u>**განსაზღვრეთ**</u> K_t შემდეგი ექსპერიმენტული მრუდის გამოყენებით (ნახ.3).

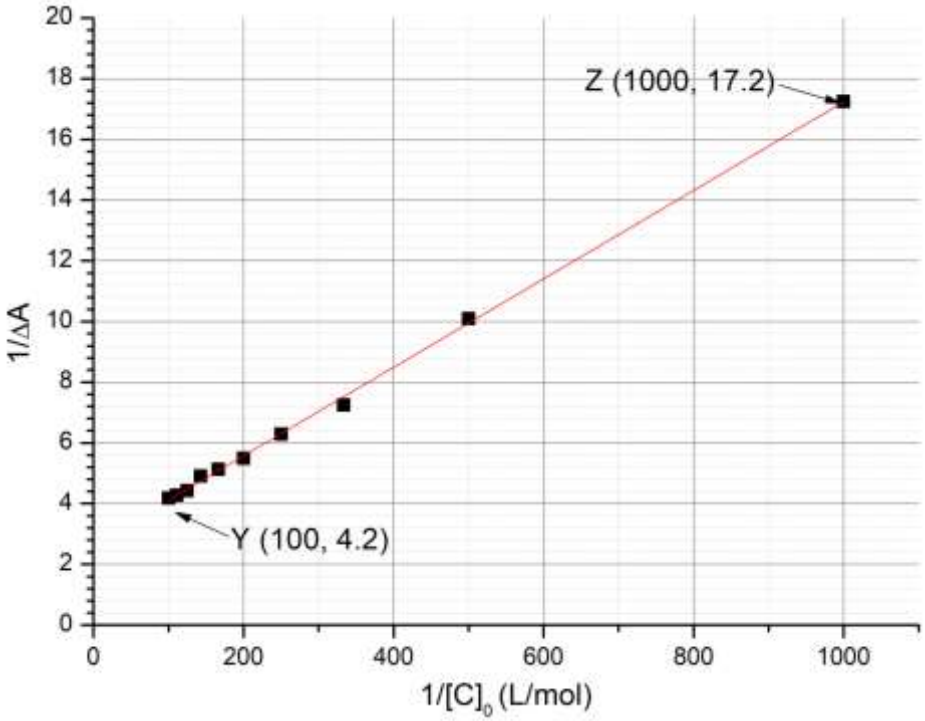


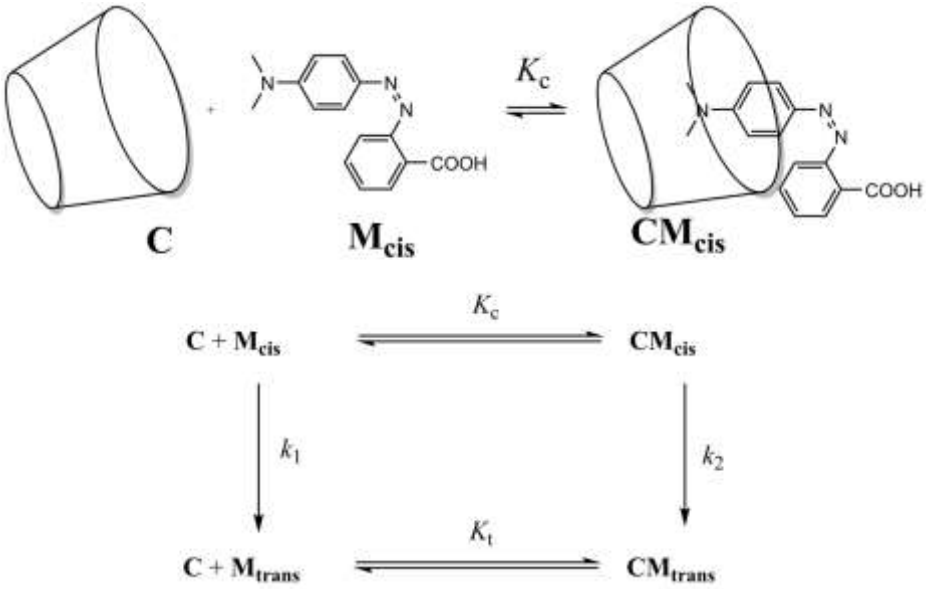
*Fig. 3 – A როგორც 1/[**C**]₀-ის ფუნქცია*

გამოთვლები:

K_t =

ასოციაციის კონსტანტის განსაზღვრა K_c

დავალებაში 7-დან 9-მდე, კინეტიკური შესწავლით განვსაზღვრავთ ასოციაციის კონსტანტას K_c, რომელიც შეესაბამება ჩართული კომპლექსის წარმოქმნას **M**$_{cis}$-სა და **CM**$_{cis}$ -თან. ნიმუში, რომელიც შეიცავს მხოლოდ **M**$_{trans}$-ს არის დასხივებული, ამგვარად წარმოქმნის ცნობილი რაოდენობის **M**$_{cis}$-სა და [**M**$_{cis}$]$_0$-ს. **M**$_{cis}$ (თავისუფალი სახით ან ჩართულ კომპლექსში) თერმულად იზომერიზდება **M**$_{trans}$-ში. **C**-ს არ არსებობის დროს, იზომერიზაცია ხდება პირველი რიგის კინეტიკის მიხედვით სიჩქარის კონსტანტით k_1. კომპლექსწარმოქმნის ყველა წონასწორობა უფრო სწრაფია, ვიდრე იზომერიზაციის პროცესები. ამ ექსპერიმენტის შესაბამისი კინეტიკური სქემა წარმოდგენილია ნახ.4-ზე.



*ნახ. 4 – **M**$_{cis}$ -ის იზომერიზაციის კინეტიკური სქემა **C**-ს თანაობისას.*

გარდაქმნის სიჩქარე r **M**$_{cis}$-ის საერთო რაოდენობისთვის (თავისუფალი სახით და კომპლექსში) განისაზღვრება როგორც

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

ექსპერიმენტულად, r ავლენს ნათლად გამოსახულ პირველი რიგის კინეტიკას, წონასწორობის კონსტანტით k_{obs}:

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

7. **<u>აჩვენეთ</u>** რომ $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma+\delta\cdot k_2[\mathbf{C}]}{1+K_{\text{c}}[\mathbf{C}]}$ და **<u>გამოსახეთ</u>** γ და δ ცნობილი კონსტანტ(ებ)ის საშუალებით.

ჩვენება:

γ = და δ =

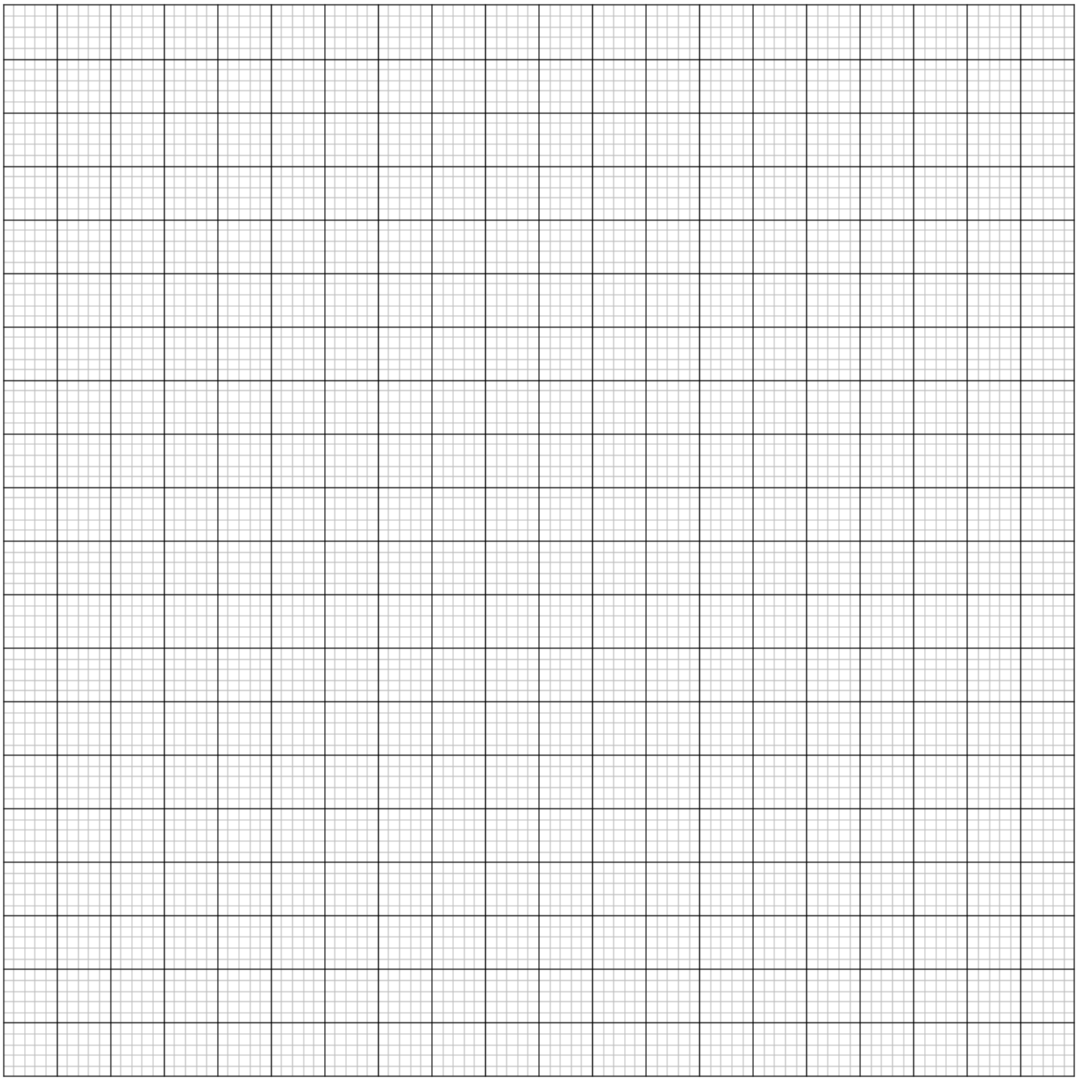
8. **<u>აირჩიეთ</u>** რომელ პირობ(ებ)ში შეიძლება k_{obs}-ის შესაბამისი ნახევარდაშლა $t_{1/2}$ გამოისახოს როგორც $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma}\,(1 + K_{\text{c}}[\mathbf{C}]_0)$. მოცემულია, რომ $[\mathbf{C}]_0 >> [\mathbf{M}_{cis}]_0$. **<u>დაასაბუთეთ</u>** თქვენი პასუხი მათემატიკურად.

- ☐ **M**$_{cis}$ -ის ძალიან დაბალი იზომერიზაცია ციკლოდექსტრინის ფარგლებში
- ☐ თავისუფალი **M**$_{cis}$ -ის ძალიან დაბალი იზომერიზაცია
- ☐ **CM**$_{cis}$ ძალიან სტაბილური
- ☐ **CM**$_{trans}$ ძალიან სტაბილური

დემონსტრირება:

9. ჩათვალეთ რომ პირობ(ებ)ი მე-8 დავალებაში დაკმაყოფილებულია. **<u>განსაზღვრეთ</u>** K_c წრფივი რეგრესიით ქვემოთ მოცემული მონაცემების მიხედვით. შეგიძლიათ გამოიყენოთ კალკულატორი ან დახაზოთ გრაფიკი.

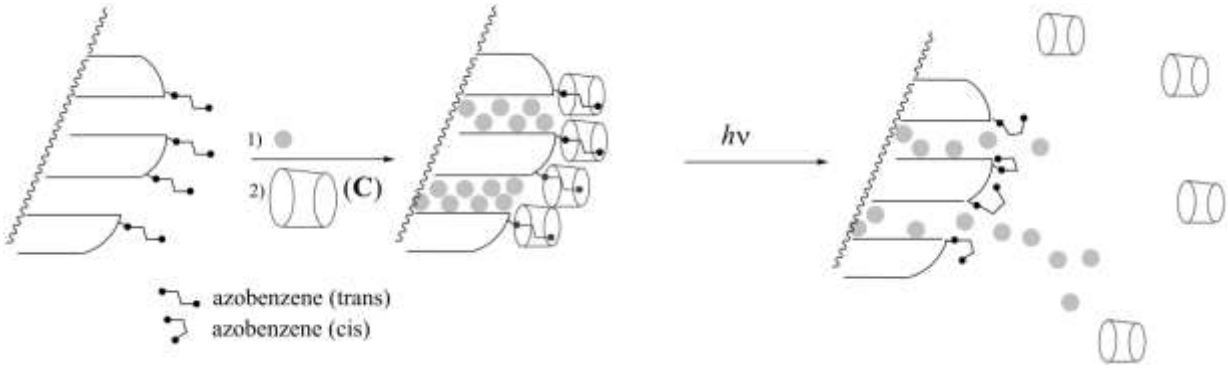
$[\mathbf{C}]_0$ (mol L^{-1})	$t_{1/2}$ (s)	$[\mathbf{C}]_0$ (mol L^{-1})	$t_{1/2}$ (s)
0	3.0	$3.0\cdot10^{-3}$	5.9
$1.0\cdot10^{-4}$	3.2	$5.0\cdot10^{-3}$	7.7
$5.0\cdot10^{-4}$	3.6	$7.5\cdot10^{-3}$	9.9
$1.0\cdot10^{-3}$	4.1	$1.0\cdot10^{-2}$	12.6



წრფივი რეგრესიის განტოლება:

$K_c =$

ნანომანქანების წარმოქმნა



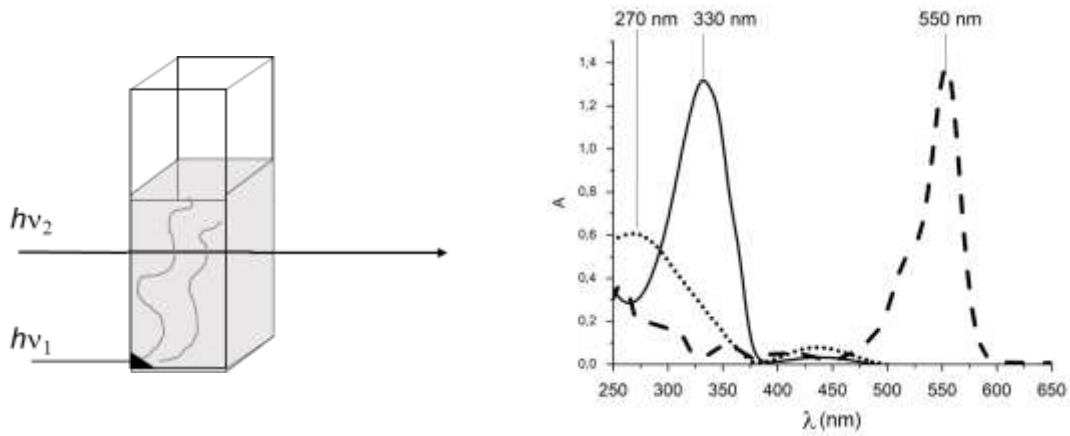
ნახ. 5 – აზობენზოლი-ციკლოდექსტრინი ჩართული კომპლექსის გახლეჩა, გამოწვეული დასხივებით ინიცირებული იზომერიზაციით, რომელიც იძლევა საღებრის (ნაცრისფერი სფეროები) გადატანის საშუალებას

სხვა აზობენზოლის ნაერთი (რომელისთვისაც $K_c << K_t$), დასაწყისში *ტრანს* ფორმაში, კოვალენტურად დანერგილია სილიციუმის დიოქსიდზე (ნახ.5). სილიციუმის დიოქსიდის ფორები შევსებულია საღებრით (როდამინ B, ნაცრისფერი სფეროები ნახ.5). **C**-ს დამატებისას, ჩართული კომპლექსი წარმოიქმნება, რომელიც ბლოკავს ფორებს და ახდენს საღებრის გამოყოფის პრევენციას.

10. <u>**აირჩიეთ**</u> ყველაზე შესაფერისი პირობა (მხოლოდ ერთი) როცა თავიდან ფორები იბლოკება **C**-ს თანაობისას და დასხივებით შეიძლება გამოიყოს საღებარი.

☐	$K_t >> 1$
☐	$K_t >> 1$ and $K_c << 1$
☐	$K_t / K_c << 1$
☐	$K_t >> 1$ and $K_c >> 1$
☐	$K_c << 1$

ეს აზობენზოლი-სილიციუმის დიოქსიდის ფხვნილი, დატვირთული საღებარით, მოათავსეს კიუვეტის კუთხეში (ნახ. 6) ისე რომ ეს ფხვნილი ვერ მოძრაობს ხსნარში. ფხვნილი დაასხივეს λ_1 ტალღის სიგრძით იმისათვის რომ მოეხდინა ფორებიდან საღებარის გამოყოფის ინიცირება (ნახ.5). ამ გამოყოფის მონიტორინგისთვის აბსორბციული სპექტროსკოპიით, გავზომეთ ხსნარის შთანთქმა ტალღის სიგრძეზე λ_2



ნახ. 6 – მარცხენა: ექსპერიმენტული მოწყობილობა, რომელიც გამოიყენება საღებრის გამოყოფის მონიტორინგისთვის; მარჯვენა: ტრანს-აზობენზოლის შთანთქმა (უწყვეტი ხაზი), ცის-აზობენზოლი (წერტილოვანი ხაზი) და როდამინ B (წყვეტილი ხაზი)

11. <u>**განსაზღვრეთ**</u> λ_1.

λ_1 = nm

12. <u>**განსაზღვრეთ**</u> λ_2.

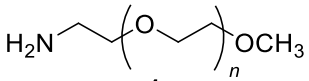
λ_2 = nm

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

ამოცანა T6: ბლოკ-თანაპოლიმერების დახასიათება

ბლოკ-თანაპოლიმერები, რომელიც მიიღება სხვადასხვა პოლიმერების (ბლოკების) ერთმანეთთან დაკავშირებით, ხასიათდებიან უნიკალური თვისებებით როგორიც არის მაგალითად თვით-აწყობადობა. მოცემულ ამოცანაში მოცემულია ასეთი მაკრომოლეკულის სინთეზი და დახასიათება.

პირველი ბლოკის შესწავლა



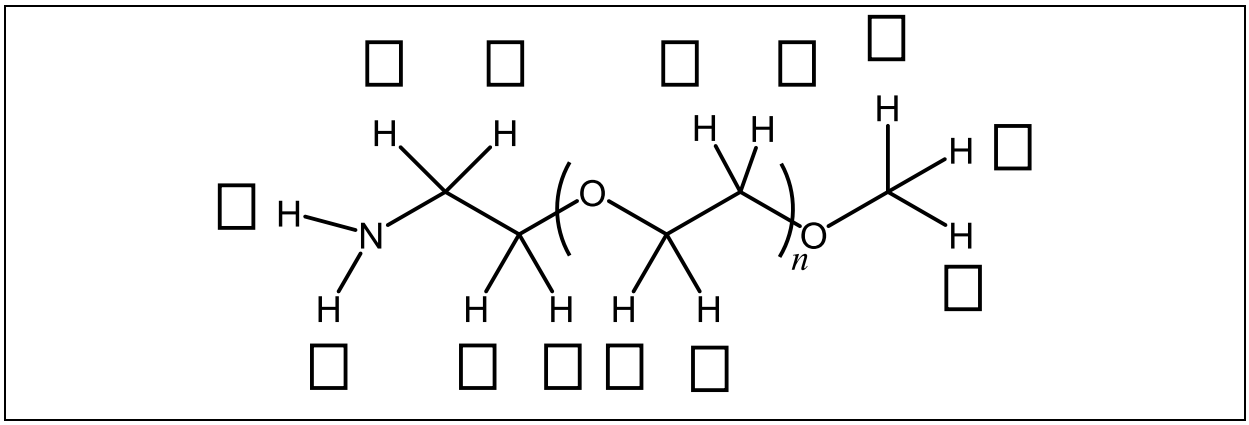
1

პირველ ნაწილში განვიხილავთ წყალში ხსნად ჰომოპოლიმერს **1** (α-მეთოქსი-ω-ამინოპოლიეთილენგლიკოლი).
ნაერთის **1** ^{1}H ბმრ სპექტრი (DMSO-d_6, 60 °C, 500 MHz) მოიცავს შემდეგ სიგნალებს:

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

*ცხრილი 1, * D_2O-ის თანაარსებობის დროს სიგნალი 2.7 ppm ქრება.*

1.<u>**შეესაბამეთ**</u> ცხრილში 1 მოცემული ^{1}H ბმრ სიგნალები (a, b, c, d) შესაბამის პროტონებს.



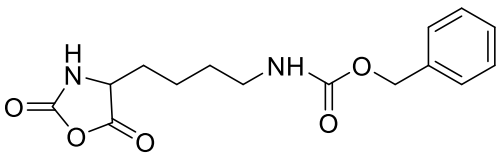
2. <u>გამოსახეთ</u> პოლიმერიზაციის საშუალო ხარისხი (average degree) *n* როგორც განმეორებადი რგოლების ბმრ პიკის $A_{OCH_2CH_4}$ ფართობისა და მეთილის ჯგუფის ბმრ პიკის A_{OCH_3} ფართობის ფუნქცია. **<u>გამოთვალეთ</u>** *n*.

n =

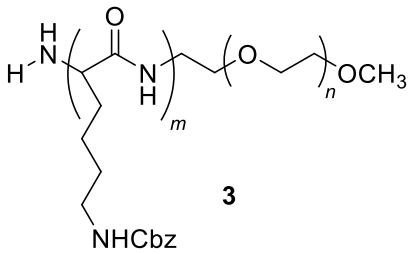
თუ ვერ გამოთვლით n-ს, მაშინ n = 100
მნიშვნელობა გამოიყენეთ შემდგომ გაანგარიშებებში.

დიბლოკ-თანაპოლიმერის შესწავლა

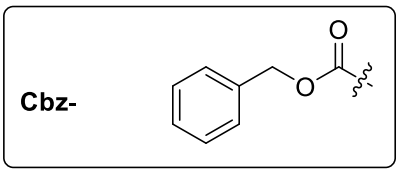
თანაპოლიმერის მეორე ბლოკის სინთეზი განხორციელდა ნაერთის **1** ურთიერთქმედებით ნაერთთან **2** (ε-(ბენზილოქსიკარბონილ)-ლიზინ *N*-კარბოქსიანჰიდრიდი). რეაქციის შედეგად მიიღება ბლოკ-თანაპოლიმერი **3**.



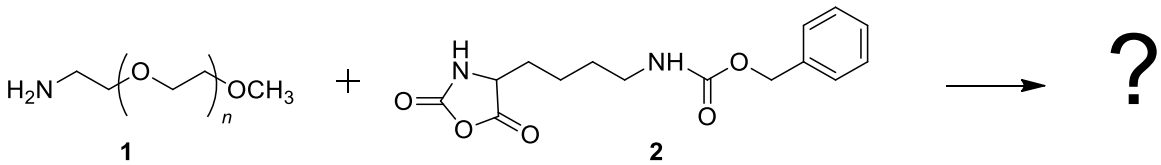
2: $C_{15}H_{18}N_2O_5$, 306.3 g mol^{-1}



3



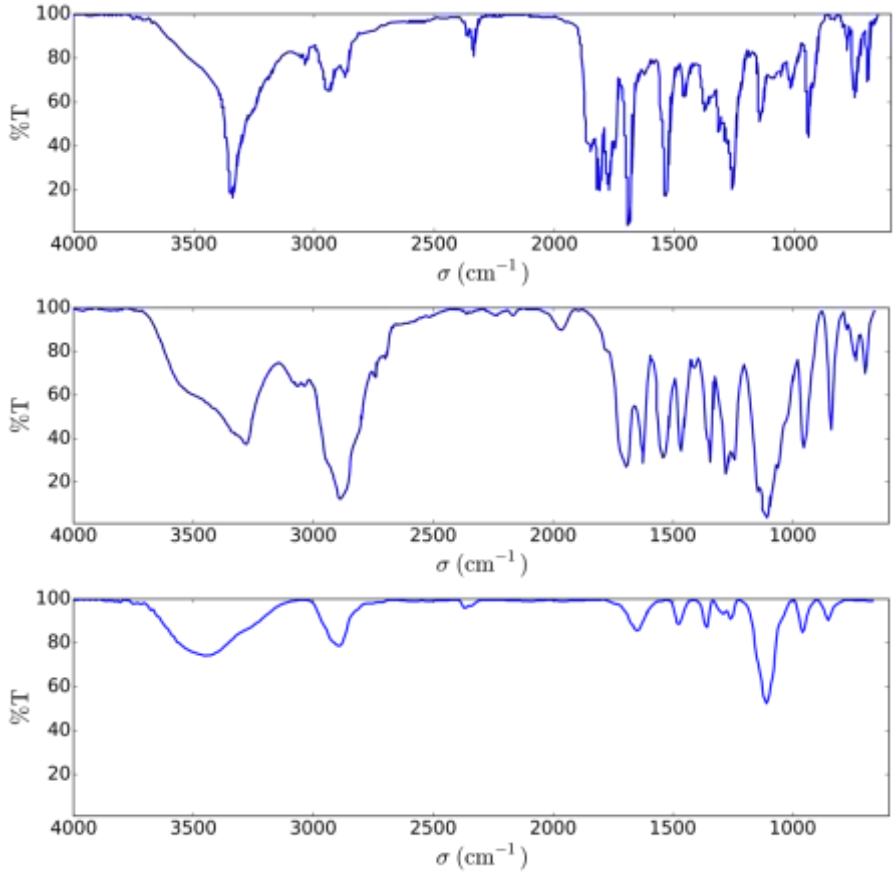
3. <u>დაწერეთ</u> რეაქციის ინტერმედიატი, რომელიც წარმოიქმნება ნაერთის **1** ნაერთზე **2** დამატებისას პირველ საფეხურზე. მექანიზმის მეორე საფეხურს მივყავართ გაზის **G** წარმოქმნამდე. **<u>დაწერეთ</u>** მისი სტრუქტურა



1 **2**

G:

4. ინფრაწითელ (IR) გაზომვებს ატარებენ ნაერთების დახასიათებისათვის. **შეუსაბამეთ** მოცემული სამი IR სპექტრი ნაერთებს**1**, **2** და **3**.



ნაერთები:

☐ **1** ☐ **2** ☐ **3**

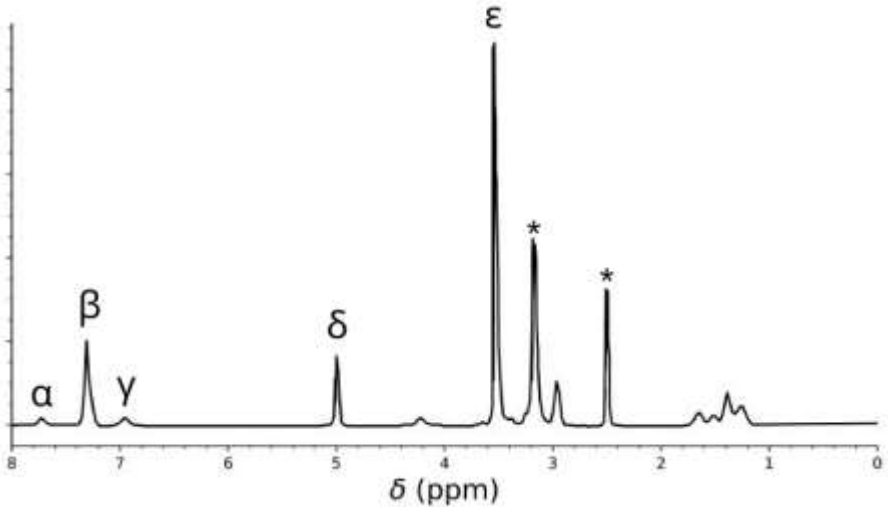
ნაერთები:

☐ **1** ☐ **2** ☐ **3**

ნაერთები:

☐ **1** ☐ **2** ☐ **3**

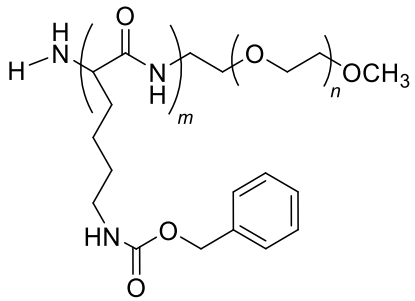
5. თანაპოლიმერის **3** ^{1}H ბმრ სპექტრი (DMSO-d_6, 60 °C, 500 MHz) წარმოდგენილია სურ. 1-ზე. ზოგიერთი ან ყველა ბმრ სიგნალის გამოყენებით, რომელთა ფარდობები მოცემულია ცხრ. 2, გამოთვალეთ მისი საშუალო მოლური მასა M_n, მე-2 კითხვის n-ის მსგავსად. გაანგარიშებისათვის შემოხაზეთ ატომთა ჯგუფ(ებ)ი რომელსაც იყენებთ თქვენ და მიაკუთვნეთ შესაბამისი სიმბოლო(ებ)ი (α, β…).



*სურ.1 - *ვარსკვლავით აღნიშნული სიგნალები შეესაბამება გამხსნელსა და წყალს.*

ცხრილი 2

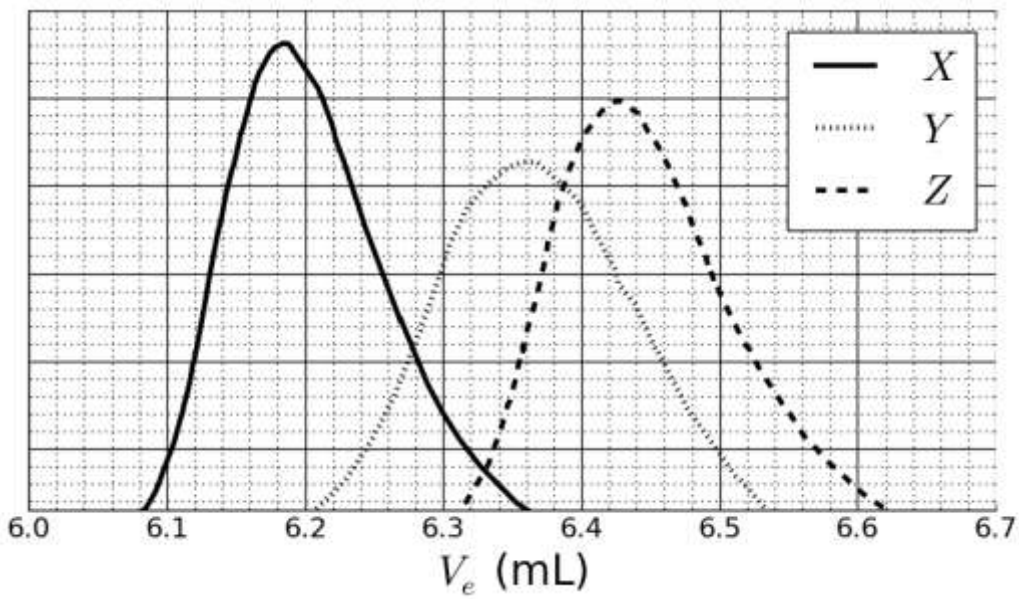
Peak	Area
α	22.4
ß	119
γ	23.8
δ	47.6
ε	622



M_n = kg mol^{-1}

პასუხი მოიყვანეთ მეასედი სიზუსტით.

ნაერთის **1** ურთიერთქმედებით ნაერთთან **2** 40 °C-ზე მიიღება თანაპოლიმერები **3a** 20 საათის შემდეგ, **3b** 25 საათის შემდეგ და **3c** 30 საათის შემდეგ. გელქრომატოგრაფიული ანალიზის (SEC) შედეგები მოცემულია სურათზე 2.

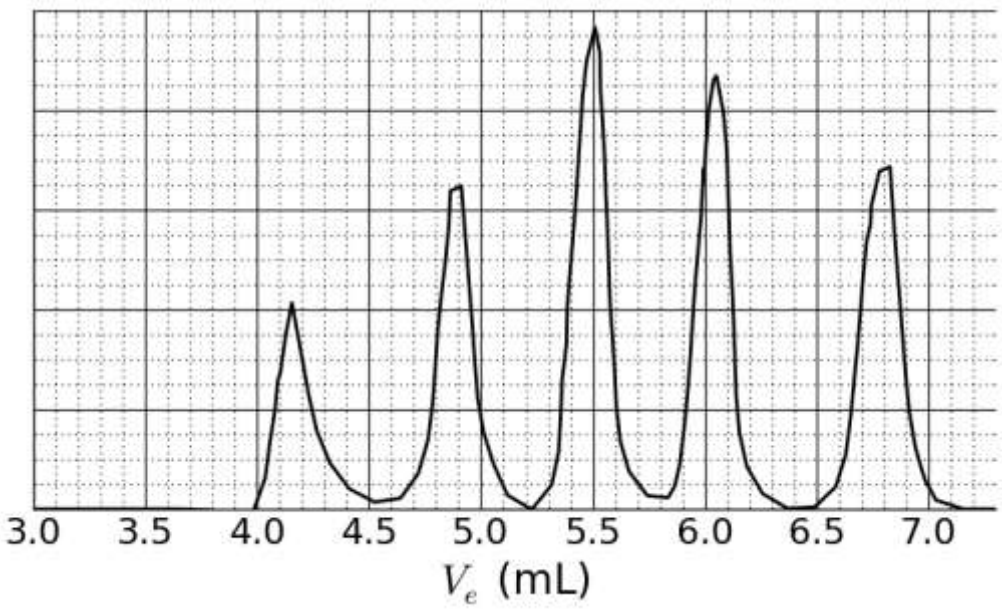


*სურ. 2. - **3a**, **3b** და **3c** -ს SEC ქრომატოგრამები როგორც გამორეცხვის მოცულობის ფუნქცია, V_e.*

<u>**6. შეუსაბამეთ**</u> სურათი 2-ის სიგნალები თანაპოლიმერებს **3a**, **3b** და **3c**.

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

ქრომატოგრამის კალიბრირების მიზნით ცნობილი მასების მქონე (3, 30, 130, 700 და 7000 kg mol^{-1}) პოლიმერების სტანდარტული ნარევი იქნა შესწავლილი (სურ. 3).
მოლური მასის ლოგარითმული სიდიდე გამორეცხვის მოცულობის წრფივი ფუნქციაა, <u>V_e.</u>



სურ. 3- სტანდარტული ნარევის SEC ქრომატოგრაფია

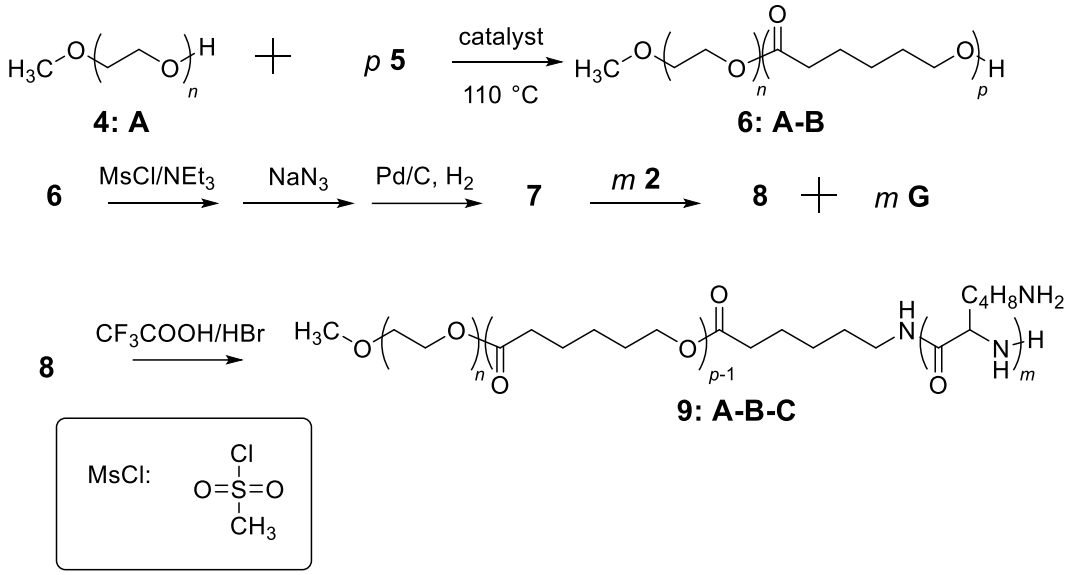
7. სურათი 2 და 3-ზე მოცემული SEC გრაფიკების მიხედვით განსაზღვრეთ პოლიმერის V_e, რომელიც შეესაბამება X გრაფიკს და გამოიყენეთ იგი მეორე ბლოკის პოლიმერიზაციის ხარისხის m გაანგარიშებისათვის. მოიყვანეთ დეტალური კალკულაცია. შეგიძლიათ გამოიყენოთ კალკულატორი ან დახაზოთ გრაფიკი

V_e = mL

m =

ტრიბლოკ თანაპოლიმერის სინთეზი

ბიოლოგიური გამოყენების მიზნით, რომელიც მოიცავს მიცელების წარმოქმნას, ტრიბლოკ თანაპოლიმერი **9** შეიძლება იქნას სინთეზირებული შუალედური ბლოკიდან **B**, მონომერის **5** გამოყენებით.



8. დაწერეთ ნაერთების **5**, **7** და **8** სტრუქტურული ფორმულები.

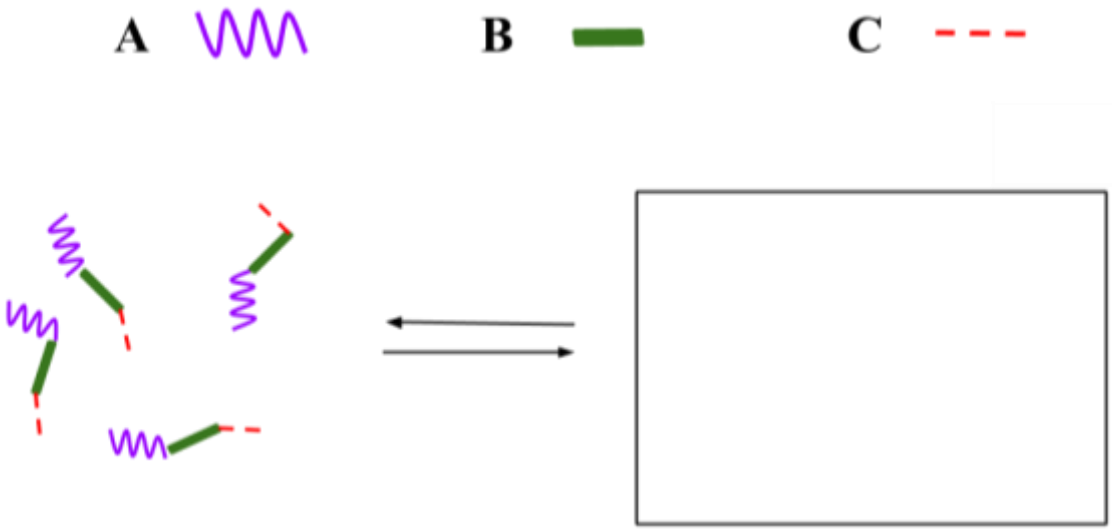
5 (მიიღება მხოლოდ **6: A-B**)

7 (წარმოიქმნება გაზი პირველ საფეხურზე)

8

9. ამფიფილური ბლოკპოლიმერები, როგორიც არის მაგალითად **9: A-B-C**, შესაძლებელია გამოყენებული იქნას სამედიცინო მიზნით ვინაიდან მათ შეძლებთ უნარი წყალში (pH = 7) თვით აწყობა მიცელების წარმოქმნით, რომელიც თავის მხრივ წარმოადგენს წამლის გადამტანებს. თანაპოლიმერის თითოეულ ბლოკს **მიაკუთვნეთ** შესაბამისი თვისება. **დაწერეთ** მხოლოდ 4 პოლიმერული ჩონჩხის შემცველი მიცელა.

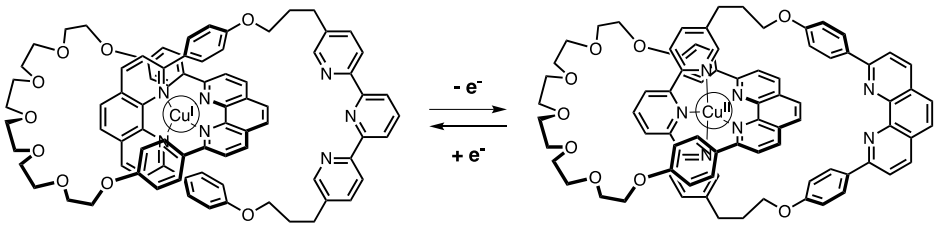
A:	☐ჰიდროფოლური	☐ ჰიდროფილური
B:	☐ჰიდროფოლური	☐ჰიდროფილური
C:	☐ჰიდროფოლური	☐ ჰიდროფილური



ამოცანა T7: [2]კატენანში ბირთვის ბრუნვა

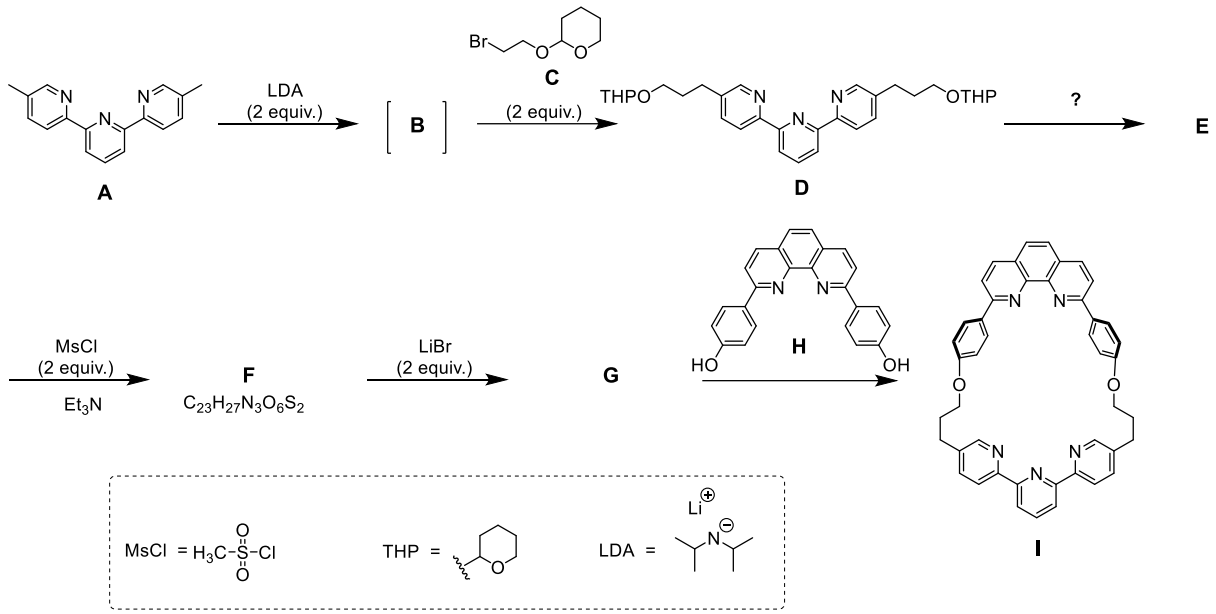
Problem T7 6%	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
	Points	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	Score												

2016 წელს, ნობელის პრემია ქიმიაში მიენიჭა ჯ.-პ. სოვეაჯის, სერ ჯ.ფ სტოდარტს და ბ.ლ. ფერინგას *„მოლეკულური მანქანები სინთეზისა და დიზაინისათვის“*. ამის მაგალითია [2]კატენანი, მოლეკულა რომელიც მოიცავს ერთმანეთთან დაკავშირებულ ორ ბირთვს. ამ სისტემაში, ერთი მაკროციკლი შეიცავს ერთეულოვან ფენანტროლინის (ბიდენტატი) ლიგანდს, ხოლო მეორე - ორ ლიგანდს: ფენონტროლინს და ტერპირიდინს (ტრიდენტატი). სპილენძის იონი კოორდინირებულია ერთ ლიგანდთან თითოეულ მაკროციკლში. სპილენძის (+I ან +II) ჟანგვითი ხარისხზე დამოკიდებულებით მიიღება ორი კონფიგურაცია (სურ 1).



სურ.1- [2]კატენონში ბირტვის მულტისტაბილურობა.

მაკროციკლის სინთეზი მიმდინარეობს შემდეგი სქემის მიხედვით:



1. <u>**დაწერეთ**</u> **B**-ს სტრუქტურული ფორმულა.

B

2. დაწერეთ E, **F** და **G**-ს სტრუქტურული ფორმულები.

E
F
G

3. ჩამოთვლილი რეაქციის პირობებიდან შეარჩიეთ ერთი ან რამდენიმე რომელიც შეესაბამება **D**-დან **E** -ს მიღებას:

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

4. სინთეზის სტრატეგიაში MsCl გამოყენებულია როგორც:

- ☐ წამსვლელი ჯგუფი
- ☐ დამცველი ჯგუფი
- ☐ დეაქტივაციის ჯგუფი
- ☐ მიმმართველი ჯგუფი

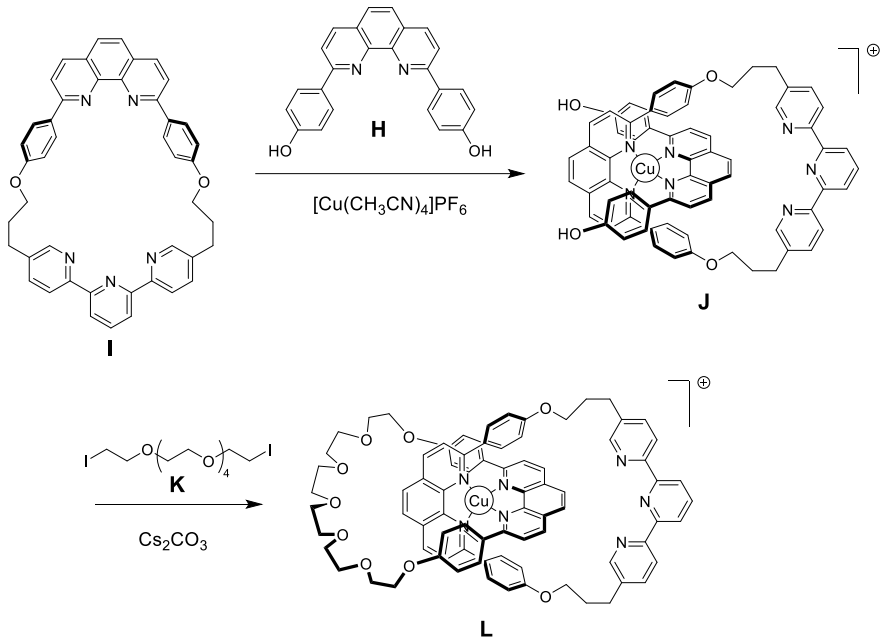
5. G მიიღება **F**-სა და LiBr-ის ურთიერთქმედებით აცეტონში. ეს რეაქცია არის:

- ☐ ელექტროფილური არომატული ჩანაცვლება
- ☐ ნუკლეოფილური არომატული ჩანაცვლება
- ☐ S_N1
- ☐ S_N2

<u>6. დაწერეთ</u> F → G რეაქციის სიჩქარის მალიმიტირებელი სტადიის გარდამავალი მდგომარეობა 3D გეომეტრიის ჩვენებით. აღნიშნეთ მხოლოდ ერთი რეაქციის ცენტრი. ძირითადი ნახშირბადოვანი ჩონჩხი შეგიძლიათ გამოსახოთ როგორც R ჯგუფი.

გარდამავალი მდგომარეობა:

[2]კატენანის **L** სინთეზში გამოყენებულია სპილენძის კომპლექსის თარგული ეფექტი:



<u>7. დაწერეთ</u> Cu(0)-ის სრული ელექტრონული კონფიგურაცია ძირითად მდგომარეობაში (ground state). დაწერეთ Cu-ის ჟანგვითი ხარისხი კომპლექსში **J**. დაწერეთ Cu-ის ელექტრონული კონფიგურაცია თავისუფალ იონში, რომელიც შეესაბამება **J**-ს.

Cu(0)-ს ელექტრონული კონფიგურაცია:

Cu-ის ჟანგვითი რიცხვი **J**-ში:
Cu ელექტრონული კონფიგურაცია **J**-ში:

<u>8. შეარჩიეთ</u> **L**-ში სპილენძის იონის გეომეტრია. ჩათვალეთ, რომ სპილენძის ცენტრის გარშემო ლიგანში არის იდეალური გეომეტრია. **დაწერეთ** d ორბიტალების ელექტრონული დონეები კრისტალურ ველთან მიმართებაში (subject to the crystal field). **შეავსეთ** ორბიტალის დიაგრამა. **დაწერეთ** სპინის (*S*) მაქსიმალური მნიშვნელობა ამ კომპლექსისათვის

L-ში Cu-ის გეომეტრია არის:

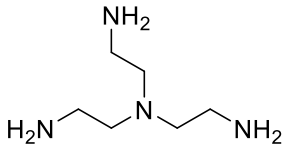
- ☐ ოქტაედრული
- ☐ ტეტრაედრული
- ☐ კვადრატულ პლანარული
- ☐ ტრიგონალურ ბიპირამიდული

d ორბიტალების გახლეჩა და შევსება:

$S =$

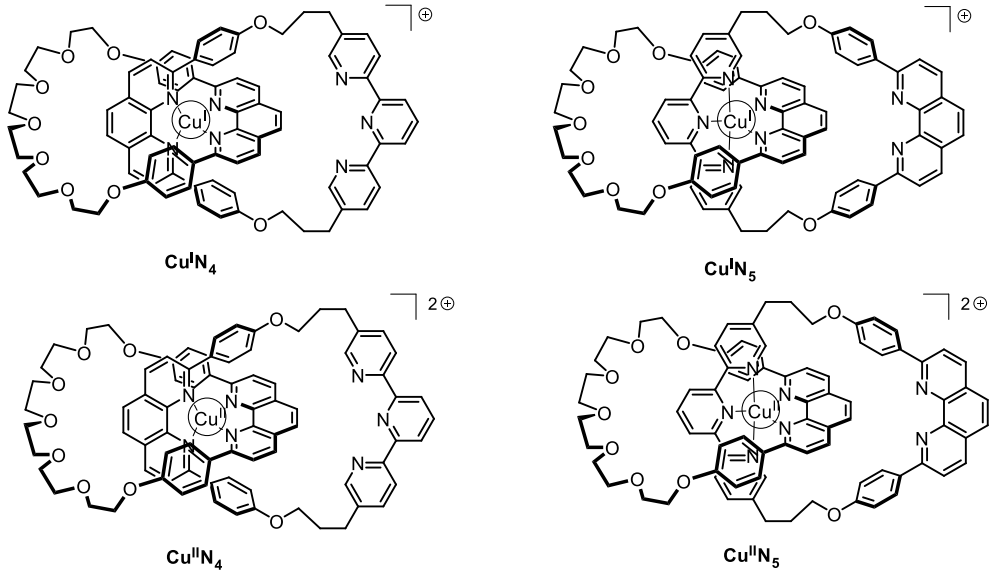
9. ჩამოთვლილი ნაერთებიდან აირჩიეთ ერთი ან რამდენიმე, რომელსაც შეუძლია **L**-დან სპილენძის იონის მოცილება და თავისუფალი [2]კატენანის წარმოქმნა.

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



tren

[2]კატენანში **L** სპილენძის იონი შეიძლება არსებობდეს ორი ჟანგვითი ხარისხით (+I) ან (+II) და თითოეული მათგანი ავლენს განსხვავებულ საკოორდინაციო სფეროს (შესაბამისად ტეტრა- ან პენტა- კოორდინირებული)



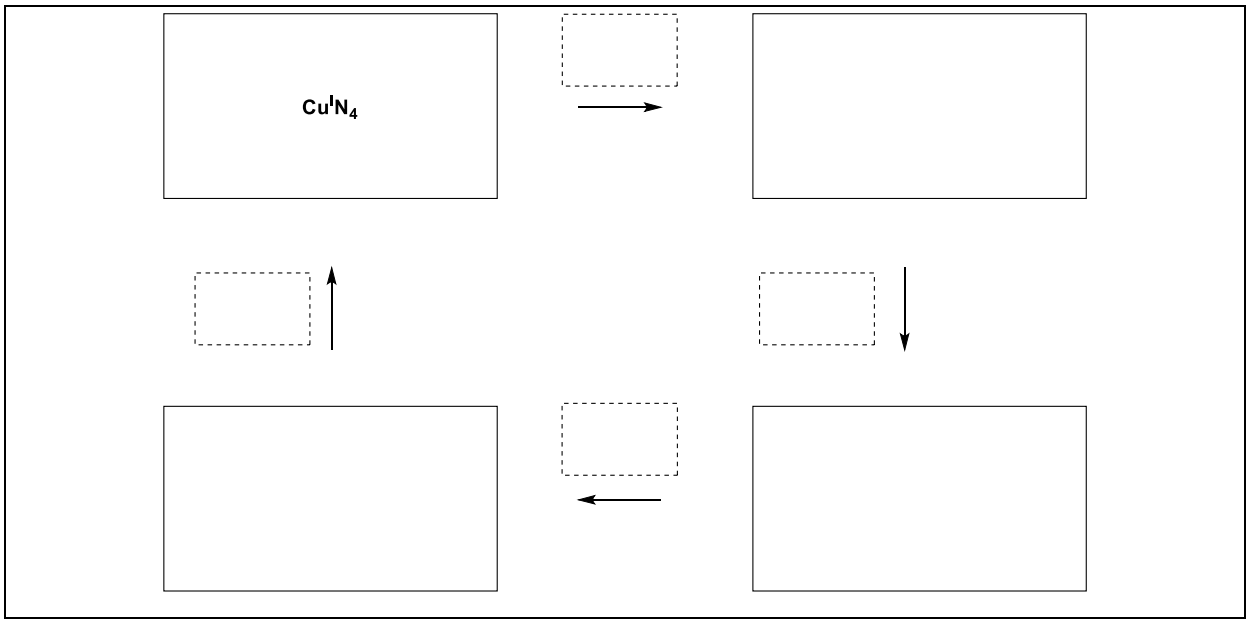
*ნახ. 2- [2] კატენანის **L** მდგომარეობები*

Cu(I) კომპლექსების სტაბილურობა შეიძლება შეფასდეს მათი ელექტრონული სტრუქტურების შედარებით კეთილშობილ (ინერტული) გაზთან.

10. შეავსეთ გამოტოვებული ადგილები ციფრებით ან მონიშვნებით:

$Cu^{I}N_4$ კომპლექს აქვს … ელექტრონები მეტალის საკოორდინაციო სფეროში.
$Cu^{I}N_5$ კომპლექს აქვს … ელექტრონები მეტალის საკოორდინაციო სფეროში.
$Cu^{I}N_4$ კომპლექსი არის ☐ მეტად / ☐ ნაკლებად მდგრადი ვიდრე $Cu^{I}N_5$ კომპლექსი.

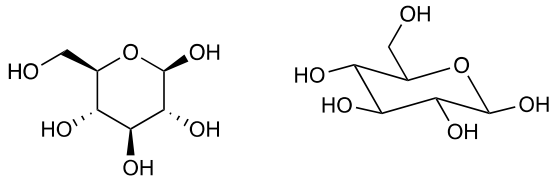
11. შეავსეთ უწყვეტი ხაზის მქონე უჯრები ნახ. 2-ზე მოცემული კომპლექსების აღნიშვნებით და წყვეტილხაზიან უჯრებში ჩაწერეთ სისტემის ელექტროქიმიური კონტროლი შემდეგი აღნიშვნებით: ↺ (ბრუნვა); + e⁻ ; – e⁻.



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																

ამოცანა T8: ინოზიტოლების იდენტიფიკაცია და სინთეზი

წინამდებარე ამოცანაში, ჩვენ უნდა შევიმუშავოთ "3D სტრუქტურა" და "პერსპექტიული ფორმულა" როგორც ნაჩვენებია β-გლუკოზის მაგალითზე შემდეგ სურათზე.



3D structure perspective formula

ინოზიტოლები არიან ციცკლოჰექსან-1,2,3,4,5,6-ჰექსოლები. ზოგიერთი ეს 6-წევრიანი კარბოციკლი, მათ შორის მიო-ინოზიტოლიც, ბიოლოგიურ პროცესში არიან ჩართულნი.

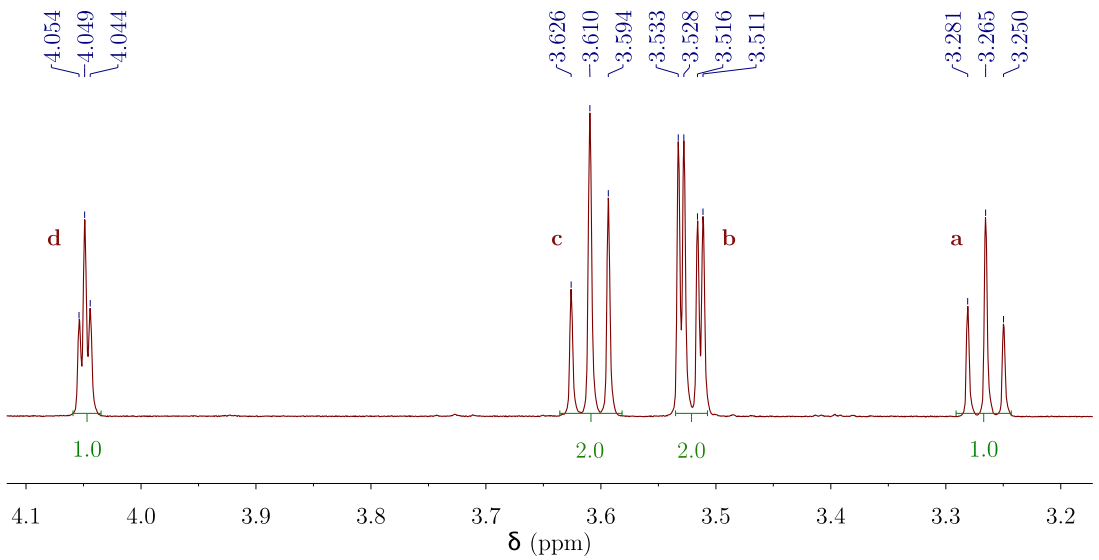
მიო-ინოზიტოლის სტრუქტურა

1. **დაწერეთ** ინოზიტოლების სტრუქტურული ფორმულები სტერეოქიმიის გარეშე.

მოლეკულების ეს ოჯახი მოიცავს 9 სხვადასხვა სტერეოიზომერს ენენტიომერების ჩათვლით.

2. დაწერეთ ყველა ოპტიკურად აქტიური ყველა სტერეოიზომერის 3D სტრუქტურა.

ქვემოთ არის განხილული სპეციფიური ინოზიტოლის სტრუქტურა, რომელსაც ეწოდება მიო-ინოზიტოლი. მისი სავარძლის კონფორმერებიდან მხოლოდ ერთი არის დომინანტი, რომლის სტრუქტურა შეიძლება განისაზღვროს ^{1}H ბმრ-სპექტრით. ქვემოთ მოცემული სპექტრი ჩაწერილია 600 მჰ-ზე D_2O-ში. ამ ნაერთის სპექტრში სხვა სიგნალები არ ვლინდება. სიგნალების მონაცემები მიწერილია ქვემოთ მოყვანილ სპექტრში.

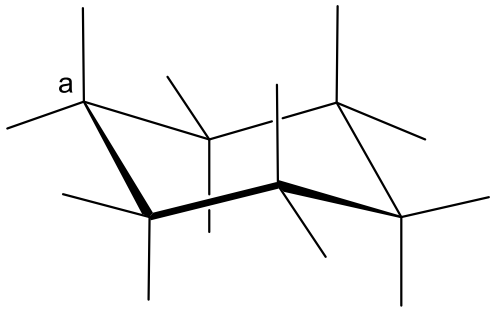


3. **დაწერეთ** დომინანტი ნაერთის მოლეკულური ფორმულა, რომელიც ამ მაგალითში წარმოიქმნება მიო-ინოზიტოლიდან და რომელსაც აქვს ^{1}H ბმრ სპექტის შესაბამისი წყალბადების რაოდენობა.

4. პროტონების სიგნალების რიცხვებზე და ინტეგრალის მნიშვნელობებზე დაყრდნობით დაწერეთ ამ მოლეკულაში არსებული სიმეტრიის სიბრტყ(ებ)ის რაოდენობა.

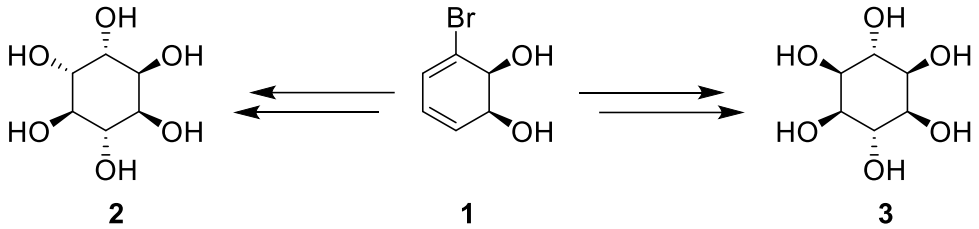
5. **დაასრულეთ** ქვემოთ მოყვანილი მიო-ინოზიტოლის ყველაზე მდგრადი კონფორმერის სტრუქტურული ფორმულა და თითოეული წყალბადი შეუსაბამეთ ზემოთ მოყვანილ ^{1}H ბმრ-სპექტრზე მოცემულ აღნიშვნებს (a, b, c და d). პროტონი a უნდა იყოს ნახშირბადზე a. დაწერეთ მისი 3D სტრუქტურული ფორმულა.

	3D სტრუქტურა:

ინოზიტოლების სინთეზი

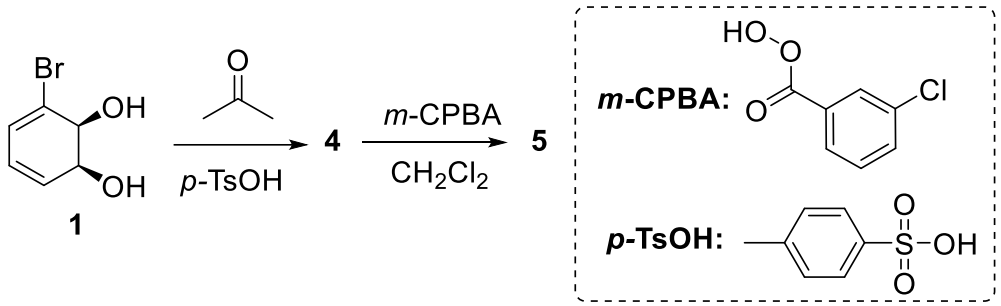
სამედიცინო გამოყენების თვალსაზრისით, მნიშვნელოვანია ზოგიერთი ინოზიტოლის ფოსფატების სინთეზი სამრეწველო მასშტაბით. ჩვენ განვიხილავთ ინოზიტოლის **2** სინთეზს ბრომდიოლიდან **1**.

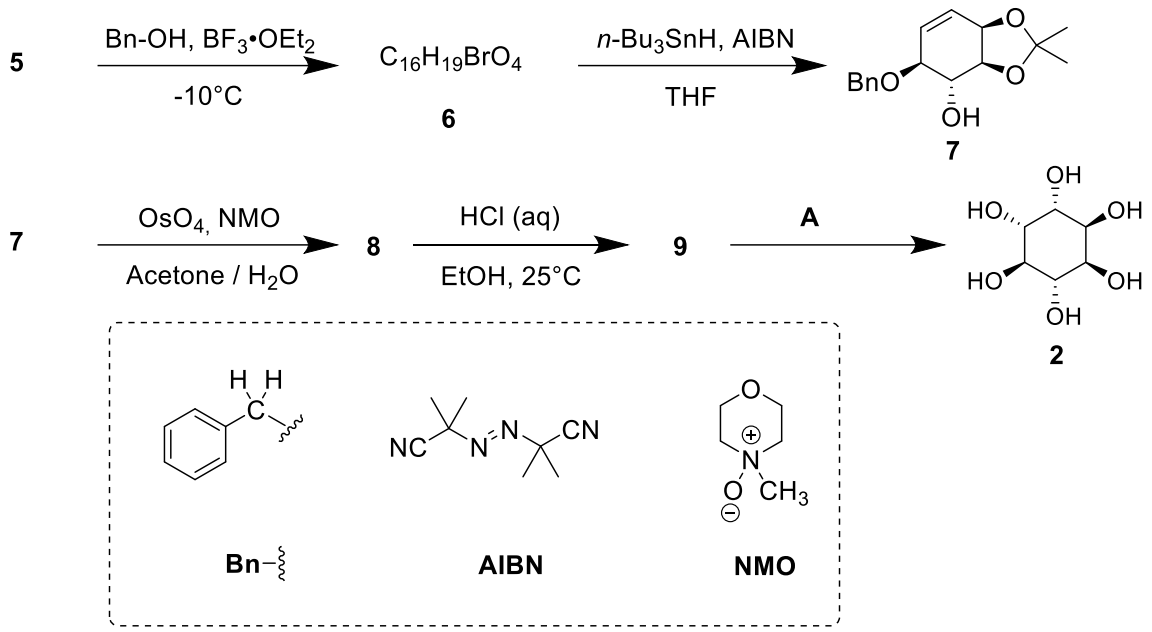


6. მონიშნეთ სწორი სტრუქტურული დამოკიდებულ(ებ)ი ნაერთებს **2** და **3** შორის.

- ☐ ენენტიომერები
- ☐ ეპიმერები
- ☐ დიასტერეომერები
- ☐ ატროპოიზომერები

ინოზიტოლი **2** შეიძლება მიღებული იქნას ნაერთიდან **1** შვიდ საფეხურიანი გარდაქმნით.

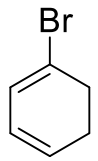




7. **დაწერეთ** ნაერთის **4** 3D სტრუქტურული ფორმულა.

4

8. რეაქცია, რომელსაც მივყავართ ნაერთამდე **5** განპირობებულია ორმაგ ბმაზე მაღალი ელექტრონული სიმკვრივის არსებობით. დავუშვათ, რომ ზემოთ მოცემული 1-ბრომ-1,3-ციკლოჰექსადიენის სტრუქტურა წარმოადგენს ნაერთის **4** ქვესტრუქტურას. **შემოხაზეთ** ორმაგი ბმა ყველაზე მაღალი ელექტრონული სიმკვრივით. ცალკეულ სტრუქტურებზე წარმოაჩინეთ ბრომის ატომის არსებობით გამოწვეული ყველა ელექტრონული ეფექტი.



9. **<u>დაწერეთ</u>** ნაერთის **5** უპირატესი დიასტერეომერის 3D სტრუქტურა

5

10. **<u>დაწერეთ</u>** ენანტიომერულად სუფთა ნაერთი 1-დან ნაერთი 5-ის მიღებისას წარმოქმნილი შესაძლო სტერეოიზომერების რიცხვი.

11. საფეხურისთვის 5→ 6 ასევე შესაძლებელია იმავე მოლეკულური ფორმულის მქონე სხვა პროდუქტის (აღნიშნული 6') წარმოქმნა. დაწერეთ 6 და 6'-ის 3D სტრუქტურული ფორმულები.

6	**6'**

12. **<u>დაწერეთ</u>** 8 და 9-ის უპირატესი დიასტერეომერების 3D სტრუქტურები.

8	**9**

13. **<u>მონიშნეთ</u>** 2-ის მისაღებად რეაქციის სწორი პირობების ნაკრები.

- ☐ H_2, Pd/C
- ☐ K_2CO_3, HF
- ☐ HCOOH, H_2O
- ☐ $BF_3{\cdot}OEt_2$

14. თუ ბრომს არ შეიცავს ნაერთი **1**, ნაერთზე **2** დამატების დროს შეიძლება წარმოიქმნას სხვა სტერეოიზომერიც. დავუშვათ, რომ რეაქციების სტერეოსელექციურობა ამ სინთეზშიც რჩება უცვლელი და შემდგომი საფეხურები მოიცავს ნაერთისათვის **2** ექვივალენტების იმავე რაოდენობას. დაწერეთ სტერეოიზომერის 3D სტრუქტურა და აღნიშნეთ მისი კავშირი ნაერთთან **2**.

- ☐ ენანტიომერები
- ☐ ეპიმერები
- ☐ დიასტერეომერები
- ☐ ატროპოიზომერები

15. ნაერთიდან 1 ნაერთის 2 სინთეზის დროს მონიშნეთ დამცავი ან მიმმართველი ჯგუფების ჩამოხსნის საფეხურ(ებ)ი.

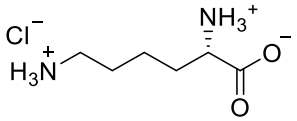
- ☐ **1 → 4**
- ☐ **4 → 5**
- ☐ **5 → 6**
- ☐ **6 → 7**
- ☐ **7 → 8**
- ☐ **8 → 9**
- ☐ **9 → 2**

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

ამოცანა T9. ლევობუპივაკაინის სინთეზი

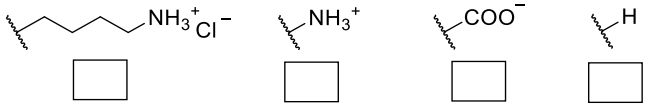
ნაწილი I.

ლოკალური საანესთეზიო საშუალება ბუპივაკაინი (კომერციული დასახელება მარკაინი) შედის მსოფლიო ჯანდაცვის ორგანიზაციის მედიკამენტების ჩამონათვალში. მიუხედავად იმისა, რომ წამალი დღეს გამოიყენება რაცემატული ნარევის სახით ცოტა ხნის წინ აღმოჩნდა, რომ ბუპივაკაინის ერთი ენანტიომერი - ლევობუპივაკაინი, არის ნაკლებად კარდიოტოქსიკური და შესაბამისად, უფრო უსაფრთხო ვიდრე რაცემატი. ლევო-ბუპივაკაინის სინთეზი შეიძლება განხორციელდეს ბუნებრივი ამინომჟავა L-ლიზინიდან.



L-Lysine hydrochloride

1. L-ლიზინის ჰიდროქლორიდში განსაზღვრეთ სტერეოგენური ცენტრის აბსოლუტური კონფიგურაცია და მიანიჭეთ ჩამნაცვლებლებს შესაბამისი პრიორიტეტები.

კონფიგურაცია:	პრიორიტეტი 1 > 2 > 3 > 4:
☐ *R* ☐ *S*	

2. L-ლიზინში პრეფიქსი L მიუთითებს ფარდობით კონფიგურაციას. **მონიშნეთ** ყველა სწორი ფორმულირება.

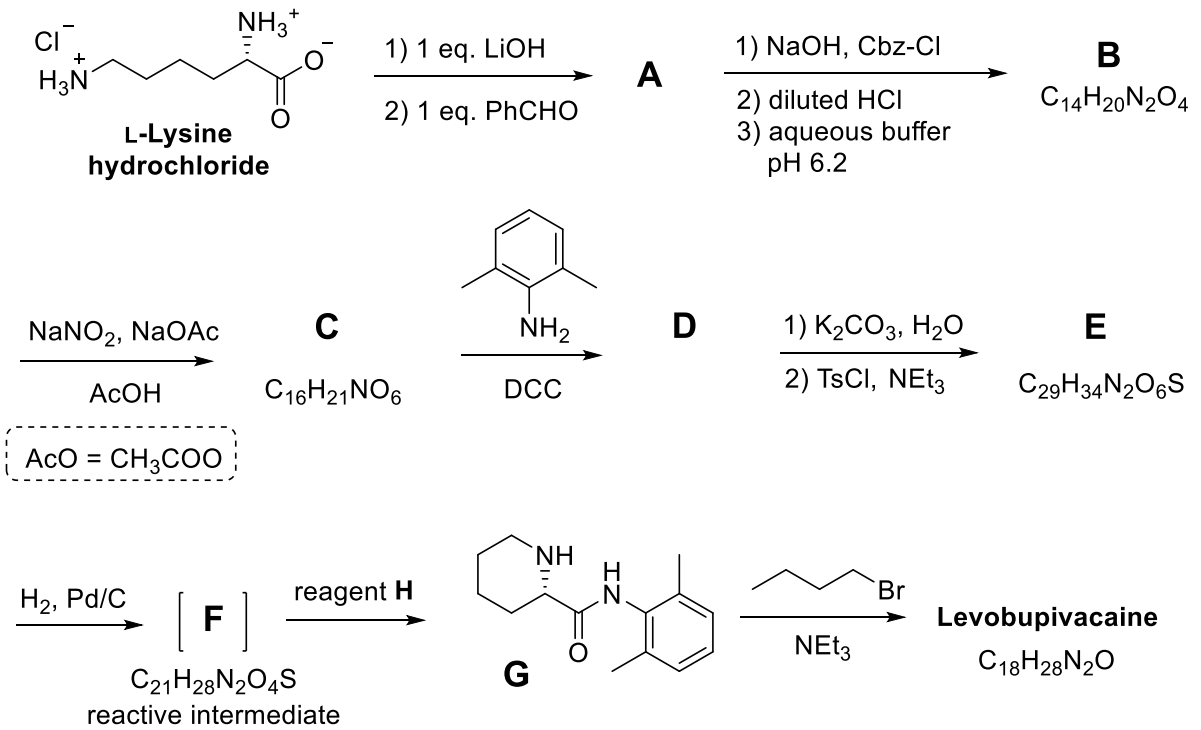
- ☐ ყველა ბუნებრივი L ამინომჟავები არიან მარცხნივ მაბრუნებელი.
- ☐ ბუნებრივი L ამინომჟავები შეიძლება იყვნენ მარცხნივ და მარჯვნივ მაბრუნებელი.
- ☐ ყველა ბუნებრივი L ამინომჟავები არან (S) კონფიგურაციის.
- ☐ ყველა ბუნებრივი R ამინომჟავები არან (S) კონფიგურაციის.

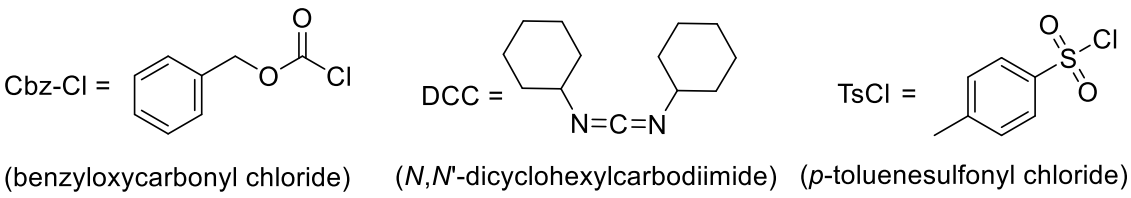
ხშირად გვჭირდება, რომ რეაქციაში შევიდეს L- ლიზინის მხოლოდ ერთი ამინო ჯგუფი. Cu^{2+} მარილებს ჭარბი წყლიანი ჰიდროქსიდის თანაობისას შეუძლიათ შენიღბონ ერთი ამინო ჯგუფი. კომპლექსის წარმოქმნის შემდეგ რეაქციაში შედის მხოლოდ კომპლექსის ფორმირებაში შეუსვლელი ამინო ჯგუფი.

3. დაუშვათ, რომ L-ლიზინი რეაქციაში შედის როგორც ბიდენტატური ლიგანდი და L-ლიზინის ორი მოლეკულა კოორდინირებს ერთ Cu^{2+} -ის იონთან.

კომპლექსი

საბედნიეროდ ლევობუპივაკაინის სინთეზის დროს, რომელიც ნაჩვენებია ქვემოთ, მსგავსი შერჩევითობა (სელექტიურობა) შეინიშნება Cu^{2+} -ის იონების თანაობის გარეშეც.





4. დაწერეთ ნაერთის A სტრუქტურული ფორმულა შესაბამისი სტერეოქიმიის გათვალისწინებით.

A

5. L-ლიზინის გარდაქმნა A ნაერთში არის (აირჩიეთ შესაბამისი პასუხ(ებ)ი):

- ☐ ენანტიოსელექტიური რეაქცია.
- ☐ დიასტერეოსელექტიური რეაქცია.
- ☐ რეგიოსელექტიური რეაქცია.

6. დაწერეთ ნაერთების **B-F** სტრუქტურული ფორმულები, შესაბამისი სტერეოქიმიის გათვალისწინებით:

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. რა არის DCC-ის როლი გარდაქმნაში C→D?

- ☐ ამინო ჯგუფის დამცველი ჯგუფი.
- ☐ ჰიდროქსილის ჯგუფის დამცველი ჯგუფი.
- ☐ ამიდური ბმის წარმოქმნის გამააქტივებელი აგენტი.

8. TsCl სინთეზში გამოიყენება ხელშეწყობისათვის:

- ☐ ამინოჯგუფის ნუკლეოფილური ჩანაცვლება.
- ☐ ამინოჯგუფის ელექტროფილური ჩანაცვლება.
- ☐ ჰიდროქსილის ჯგუფის ნუკლეოფილური ჩანაცვლება.
- ☐ ჰიდროქსილის ჯგუფის ელექტროფილური ჩანაცვლება.

9. მონიშნეთ ყველა შესაძლო რეაგენტი, რომელიც შეიძლება გამოყენებული იქნას რეაგენტად **H:**

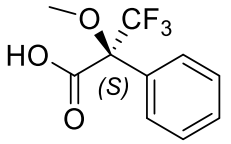
☐ განზავებული HCl	☐ Zn/HCl
☐ K_2CO_3	☐ H_2SO_4
☐ განზავებული $KMnO_4$	☐ განზავებული NaOH
☐ $SOCl_2$	☐ PCl_5

10. დაწერეთ ლევობუპივაკაინის სტრუქტურული ფორმულა შესაბამისი სტერეოქიმიის გათვალისწინებით.

ლევობუპივაკაინი $C_{18}H_{28}N_2O$

ნაწილი II.

ლევობუპივაკაინის სინთეზი საჭიროებს ენანტიომერულად სუფთა L-ლიზინის გამოყენებას. ამინომჟავეების ენანტიომერული სისუფთავის დადგენის ზოგადი მეთოდია მათი გარდაქმნა ამიდებში მოშერის მჟავის (იხილეთ (S) იზომერის სტრუქტურა ქვემოთ) გამოყენებით.



(S)-Mosher's acid

11. დაწერეთ ამიდის სტრუქტურული ფორმულა, რომელშიც L-ლიზინის α-ამინო ჯგუფი ფუნქციონალიზებულია (დერივატიზებულია) (S)-მოშერის მჟავით. ნათლად აჩვენეთ თითოეული ქირალური ცენტრის სტერეოქიმია.

12. რამდენი პროდუქტი შეიძლება წარმოიქმნას ენანტიომერულად არასუფთა ლიზინისა და (S)-მოშერის მჟავის ურთიერთქმედებით (დაუშვით, რომ ლიზინის α-ამინო ჯგუფი არის დერივატიზებული (გარდაქმნილი))?

- ☐ ორი დიასტერეოიზომერი.
- ☐ ოთხი დიასტერეოიზომერი.
- ☐ ორი ენანტიომერის რაცემული ნარევი.
- ☐ ოთხი ნაერთი: ორი ენანტიომერი და ორი დიასტერეოიზომერი.

13. შეარჩიეთ მეთოდ(ებ)ი, რომელიც შეიძლება იქნას გამოიყენება ლიზინის ენანტიომერული სისუფთავის რაოდენობრივი განსაზღვრისათვის მისი (S)-მოშერის მჟავით დერივატიზაციის შემდეგ.

- ☐ ბმრ სპექტროსკოპია.
- ☐ თქვევადი ქრომატოგრაფია.
- ☐ მასსპექტრომეტრია.
- ☐ უი-სპექტრომეტრია.