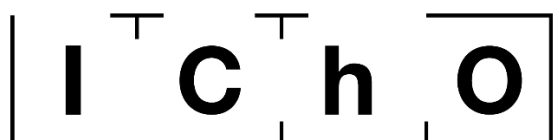


THEORETICAL EXAM



**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

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

General instructions**تعليمات عامة**

- This theoretical exam booklet contains 73 pages.
يحتوي كتيب الامتحان النظري على 73 صفحة.
- You may begin writing as soon as the Start command is given.
يمكنك البدء في الكتابة بمجرد إعطاء الأمر Start.
- You have 5 hours to complete the exam.
لديك 5 ساعات لإكمال الاختبار.
- All results and answers must be clearly written in pen in their respective designed areas on the exam papers. Answers written outside the answer boxes will not be graded.
يجب أن تكون جميع النتائج والإجابات مكتوبة بوضوح بالقلم في المناطق المخصصة لكل منها على أوراق الامتحانات. لن يتم تصحيح الإجابات المكتوبة خارج مربعات الإجابات.
- If you need scratch paper, use the backside of the exam sheets. Remember that nothing outside the designed areas will be graded.
إذا كنت بحاجة إلى ورق مسودة، فاستخدم خلف أوراق الاختبار. تذكر أنه لن يتم تقدير أي شيء خارج المناطق المخصصة.
- Use only the pen and calculator provided.
استخدم فقط القلم والحاسبة المقدمة.
- The official English version of the exam booklet is available upon request and serves for clarification only.
النسخة الإنجليزية الرسمية من كتيب الامتحانات متوفرة عند الطلب وتقدم للتوضيح فقط.
- If you need to leave the exam room (to use the toilet or have a snack), wave the corresponding IChO card. An exam supervisor will come to accompany you.
إذا كنت بحاجة إلى مغادرة غرفة الامتحان (لاستخدام المراض أو تناول وجبة خفيفة)، فقم بتلويح بطاقة IChO. سيأتي مشرف الامتحان لمرافقتك.
- For multiple-choice questions: if you want to change your answer, fill the answer box completely and then make a new empty answer box next to it.
بالنسبة للأسئلة متعددة الخيارات: إذا كنت تريد تغيير إجابتك، فقم بملء مربع الإجابات بالكامل ثم قم بإنشاء مربع إجابة فارغ جديد بجواره.
- The supervisor will announce a 30-minute warning before the Stop command.
يقوم المشرف بالإعلان عن تحذير مدته 30 دقيقة قبل أمر الإيقاف Stop.
- You must stop your work immediately when the Stop command is announced. Failure to stop writing by ½ minute or longer will lead to nullification of your theoretical exam.
يجب أن تتوقف عن عملك على الفور عندما يتم الإعلان عن أمر الإيقاف. إذا لم تتوقف عن الكتابة لمدة دقيقة أو أكثر سيؤدي إلى إلغاء الاختبار النظري الخاص بك.
- After the Stop command has been given, place your exam booklet back in your exam envelope, then wait at your seat. The exam supervisor will come to seal the envelope in front of you and collect it.
بعد إعطاء أمر الإيقاف Stop، أعد كتيب الاختبار مرة أخرى في مظروف الاختبار، ثم انتظر على مقعدك. سيأتي مشرف الامتحان لإغلاق المظروف أمامك وجمعه.

GOOD LUCK!

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. 23
Problem T4: From black powder to the discovery of iodine	(7%)	p. 28
Problem T5: Complexes for the formation of nanomachines	(8%)	p. 35
Problem T6: Characterization of a block-copolymer	(8%)	p. 47
Problem T7: Ring motion in a [2]catenane	(6%)	p. 57
Problem T8: Identification and synthesis of inositols	(6%)	p. 62
Problem T9: Synthesis of levobupivacaine	(7%)	p. 69

Physical constants and equations الثوابت والمعادلات المادية

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.

في هذه التجارب، نفترض أن أنشطة جميع المحاليل المائية يتم تقريبها جيدًا من خلال تركيز كل منها في mol L⁻¹. تم حذف التركيز القياسي $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ لتبسيط الصيغ والتعبيرات.

Avogadro's constant:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Universal gas constant:

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Standard pressure:

$$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Atmospheric pressure:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Zero of the Celsius scale:

$$273.15 \text{ K}$$

Faraday constant:

$$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Watt:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

Kilowatt hour:

$$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Planck constant:

$$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Speed of light in vacuum:

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Elementary charge:

$$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Electron-volt

$$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Electrical power:

$$P = \Delta E \times I$$

Power efficiency:

$$\eta = P_{\text{obtained}} / P_{\text{applied}}$$

Planck-Einstein relation:

$$E = hc/\lambda = h \nu$$

Ideal gas equation:

$$pV = nRT$$

Gibbs free energy:

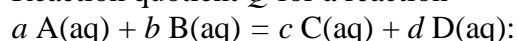
$$G = H - TS$$

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

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

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

Reaction quotient Q for a reaction



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

Henderson–Hasselbalch equation:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Nernst–Peterson equation:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

where Q is the reaction quotient of the reduction half-reaction

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

Beer–Lambert law:

$$A = \epsilon l c$$

Rate laws in integrated form:

- Zero order:

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

- First order:

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

- Second order:

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

Half-life for a first order process:

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

Number average molar mass M_n :

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

Mass average molar mass M_w :

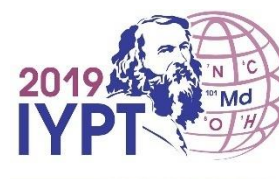
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

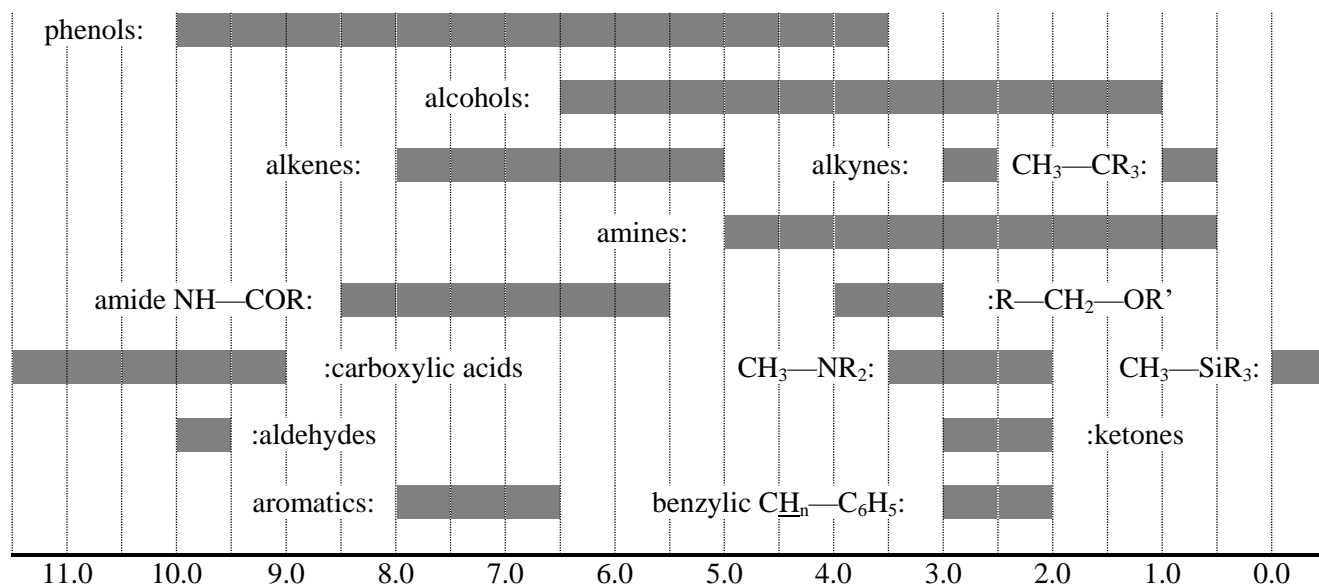
Polydispersity index I_p :

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

Periodic table

1																	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

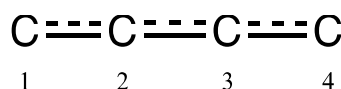
Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T1	Points	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
6%	Score												

Problem T1: Infinite well and butadiene

المسألة T1: البئر الجهدي اللانهائي والبيوتادين

The buta-1,3-diene molecule is often written $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, with alternating single and double bonds. Nevertheless, its chemical reactivity is not consistent with this description and the π electrons are better described by a distribution along the three bonds:

يكتب عادة جزيء buta-1,3-diene بالشكل $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ، مع روابط أحادية وثنائية متناوبة. مع ذلك، نشاطه الكيميائي غير متوافق مع هذا الشكل والأفضل وصف إلكترونات π بأنها متوزعة على طول الروابط الثلاث:

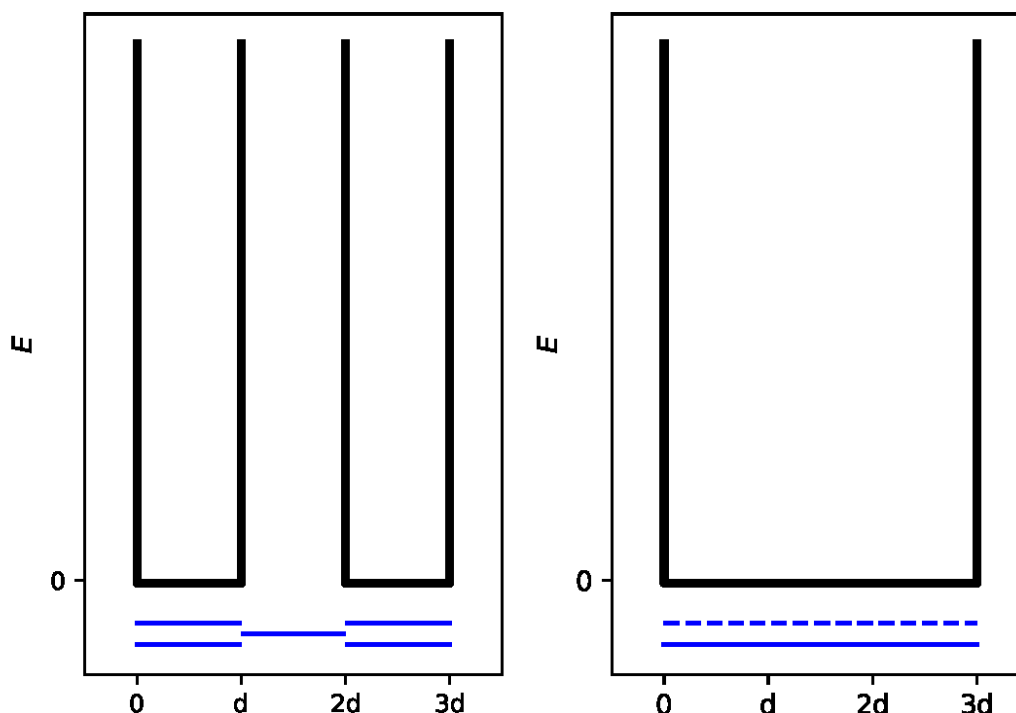


This system can be modeled as a 1D box (*i.e.* infinite well) where the electrons are free. The energy of an electron in an infinite well of length L is: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, where n is a **non-zero** positive integer.

يمكن تمثيل هذا النظام على أنه صندوق أحادي البعد 1D (بئر جهدي لا نهائي) حيث الإلكترونات تكون حرة. طاقة إلكترون في بئر لانهاية طوله L هي: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$ ، حيث n عبارة عن عدد صحيح موجب غير صفري.

- Two different models are studied. **Sketch** at least the three lowest-energy levels E_n **for each model** in the respective diagrams, showing how the relative energy levels differ within and between models.

سيتم دراسة نموذجين مختلفين. **ارسم** على الأقل الثلاثة مستويات الأقل طاقة E_n **لكل نموذج** في رسمه البياني المخصص، موضحاً كيف تختلف مستويات الطاقة في النموذج نفسه وبين النموذجين.



Model 1 (« localized »): The π electrons are localized on the extremal bonds and evolve in two separate infinite potential wells of length d .

النموذج 1 (إلكترونات متمركزة): تتمركز إلكترونات π على الروابط القصوى وتتوضع في بئرين لانهايين منفصلين طول الواحد منهم d .

Model 2 (« delocalized »): The π electrons are delocalized on the whole molecule and evolve in a single infinite potential well of length $3d$.

النموذج 2 (إلكترونات غير متمركزة): إلكترونات π غير متمركزة على طول الجزيء وتتوضع في بئر لا نهائي واحد طوله $3d$.

2. **Place** the π electrons for model 1 in the previous diagrams and **express** the total energy of the π system in model 1, as a function of h , m_e and d .

ضع إلكترونات π للنموذج 1 في الرسم البياني السابق و**اكتب** الطاقة الكلية لنظام π في النموذج 1، كدالة لـ h ، m_e و d .

$$E(1) =$$

3. **Place** the π electrons for model 2 in the previous diagrams and **express** the total energy of the π system in model 2, as a function of h , m_e and d .

ضع إلكترونات π للنموذج 2 في الرسم البياني السابق و**اكتب** الطاقة الكلية لنظام π في النموذج 2، كدالة لـ h ، m_e و d .

$$E(2) =$$

The conjugation energy is the total energy of the actual π system, minus the sum of the energies of ethylene molecules involving the same number of electrons.

طاقة الترافق (conjugation energy) هي الطاقة الكلية لنظام π الحقيقي، مطروحاً منها مجموع طاقات جزيئات ethylene لها نفس العدد من الإلكترونات.

4. **Express** the conjugation energy ΔE_c of butadiene, as a function of h , m_e and d .

اكتب طاقة الترافق ΔE_c للبيوتادين، كدالة لـ h ، m_e و d .

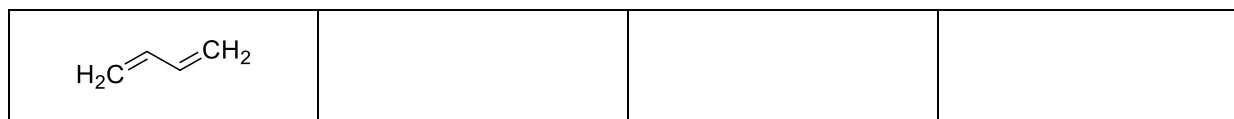
$$\Delta E_c =$$

Models 1 and 2 are too simplistic. A new model will be detailed in the following.

النماذج 1 و 2 تعتبر مبسطة جداً. سيتم شرح نموذج جديد في الأسفل.

5. **Draw** three other resonance structures of butadiene using Lewis notation.

ارسم ثلاث أشكال رنينية أخرى للبيوتادين باستخدام تمثيل لويس.



To take into account the size of carbon atoms, model 2 is now modified into model 3, as follows:

- the new length of the well is L and is located between the abscissa 0 and L ;
- the carbon atoms are located at the abscissas $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ and $7L/8$.

لأخذ حجم ذرات الكربون في الاعتبار، تم تعديل نموذج 2 إلى نموذج 3، كالتالي:

- البئر الجديد له طول L ويتواجد على المحور السيني بين 0 و L ؛
- ذرات الكربون موجودة على المحور السيني عند $L/8$ ؛ $3L/8$ ؛ $5L/8$ و $7L/8$.

For each level n , the π wavefunction is:

لكل مستوى n ، تكون دالة نظام π الموجية:

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

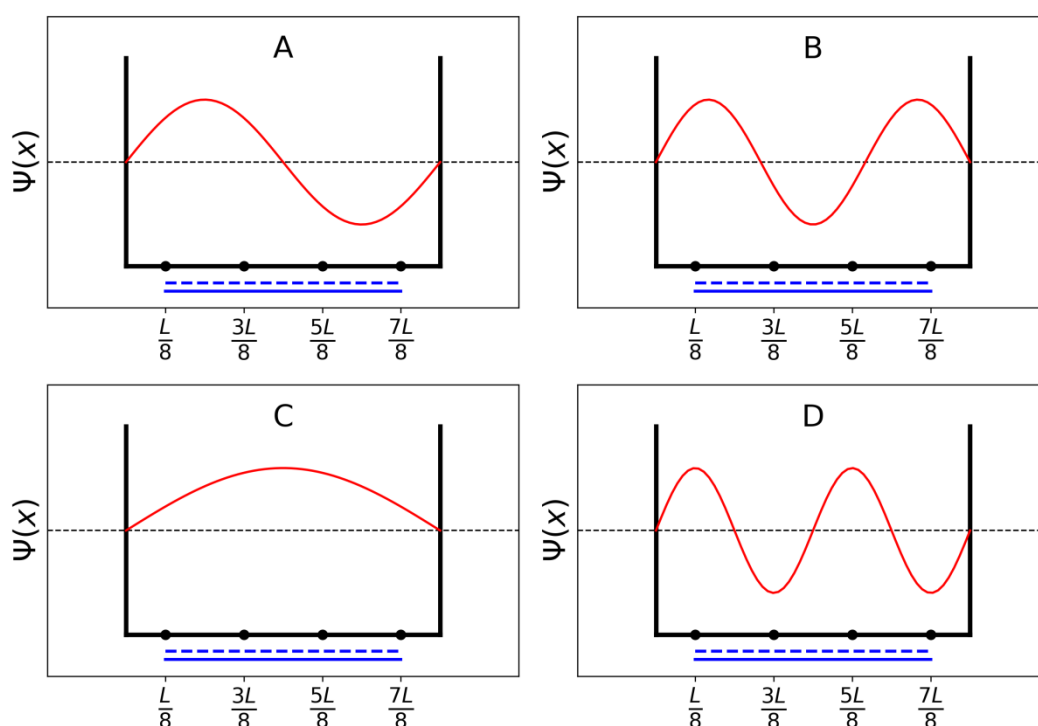
and the π electron density for a system with N π electrons is:

وتكون كثافة π الإلكترونية لنظام مكون من N إلكترونات π :

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

The four π wavefunctions, which correspond to the molecular orbitals of the π system, are depicted below (**arbitrary order**).

دوال نظام π الموجية الأربعة، التي تمثل المدارات الجزيئية في نظام π ، مرسومة بالأسفل (بترتيب عشوائي).



6. **Sort** the energies of the four π wavefunctions (E_A , E_B , E_C and E_D).

رتب طاقات الدوال الموجية لنظام π (E_D ، E_C ، E_B ، E_A).

$< \quad < \quad <$

7. **Give** the labels (A, B, C or D) of the orbitals that are filled with electrons in butadiene.

اكتب الرموز (A، B، C، أو D) للمدارات المملوءة بالإلكترونات في البيوتاديين.

--

8. Within model 3, **give** the values of the π wavefunctions ψ_n for occupied levels at positions 0, $L/4$ and $L/2$, for $n = 1$ and $n = 2$, as a function of L .

للمنموذج 3، اعط قيم دوال π الموجية ψ_n للمستويات المملوءة عند المواضع 0، $L/4$ ، و $L/2$ ، لـ $n = 1$ و $n = 2$ ، كدالة لـ 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. Within model 3, **give** the value of the π electron density at positions 0, $L/4$ and $L/2$.

للمنموذج 3، **اعط** قيمة الكثافة π الإلكترونية عند المواضع 0، $L/4$ ، و $L/2$.

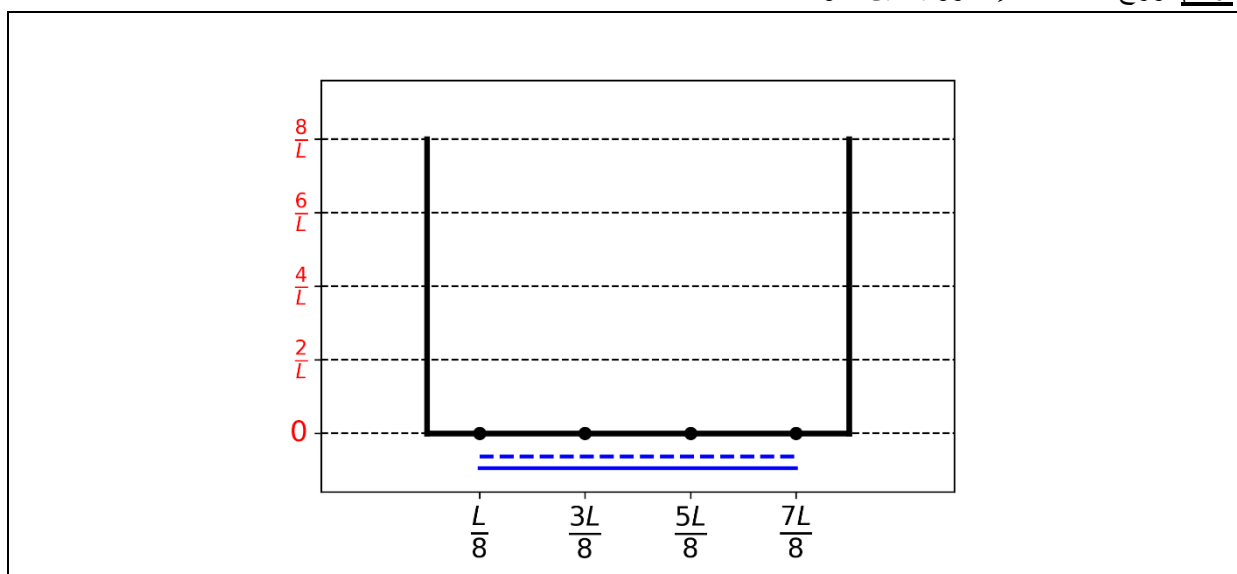
$$\rho(0) =$$

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

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

10. **Draw** the π electron density between 0 and L .

ارسم توزيع الكثافة π الإلكترونية بين 0 و L .



11. **Sort** the following CC bonds (B1, B2, ..., B5) by increasing length, using the symbols = or <:

رتب روابط CC التالية (B1، B2، ...، B5) بازدياد طولها، باستخدام العلامات = أو <:

- B1: C1C2 in the **butadiene** molecule
 B2: C2C3 in the **butadiene** molecule
 B3: C3C4 in the **butadiene** molecule
 B4: CC in the **ethane** molecule
 B5: CC in the **ethene** molecule

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

المسألة T2: إنتاج الهيدروجين بواسطة تفكيك الماء

Data:

المعطيات:

Compound المركب	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

Molecular hydrogen (H₂) can be used as an alternative to carbon dioxide-emitting fuels. Hence, lowering the cost and the environmental impact of its production is a major challenge.

In this field, water-splitting is a promising candidate technology.

يمكن استخدام جزيء الهيدروجين (H₂) كبديل للوقود المنتج لغاز ثاني أكسيد الكربون. وبالتالي، يعد تقليل التكلفة والتأثير البيئي المصاحب لإنتاجه تحدياً رئيسياً. في هذا المجال، يعد تفكيك الماء تقنية مرشحة واعدة.

1. **Write down** the balanced equation of liquid water splitting reaction using a stoichiometric coefficient of 1 for water.

اكتب المعادلة الموزونة لتفاعل تفكك الماء السائل باستخدام معامل مكافئ 1 للماء.

2. Using only the provided thermodynamic data, **justify numerically** whether this reaction is thermodynamically favorable at 298 K.

باستخدام المعطيات الثيرموديناميكية المرفقة فقط، **وضح رياضياً** هل يكون التفاعل مفضلاً ثيرموديناميكياً عند 298 K.

Calculations:

Reaction thermodynamically favorable?

هل التفاعل مفضل ثيرموديناميكياً؟

☐ Yes☐ No

Water splitting can be performed electrochemically using two electrodes in an acidic water bath, connected by a generator (Fig. 1). Gas bubbles are formed at both electrodes.

يمكن إجراء تفكك الماء إلكتروكيميائياً باستخدام قطبين كهربائيين في حمام مائي حمضي، موصولين بمولد كهرباء (الشكل). تنبعث فقاعات الغاز عند كلا القطبين. (1)

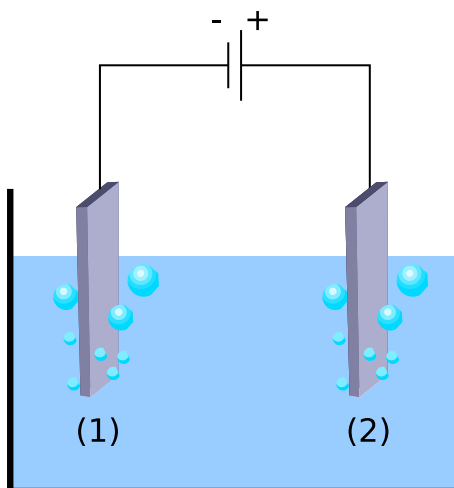


Fig. 1 – Water-splitting electrochemical cell.

الشكل 1 - خلية الكتروليتية لتفكك الماء.

3. **Write down** the balanced net electrochemical half reactions occurring at each electrode.

اكتب التفاعل الإلكتروني الصافي الموزون لأنصاف الخلية عند كل قطب.

On electrode (1):

On electrode (2):

4. Using only the provided thermodynamic data (or question 2), **derive** the condition on the applied voltage between electrodes, $\Delta E_{\text{applied}}$ compared to a value ΔE_{th} (to **determine**), for the process to be thermodynamically favorable at 298 K, when all reactants and products are in their standard state. **Tick** the right condition and **give** the numerical value with 3 decimal places.

باستخدام المعطيات التيرموديناميكية فقط (أو سؤال 2)، **اشتق** الشرط على فرق الجهد الكهربائي المطبق بين القطبين، $\Delta E_{\text{applied}}$ مقارنة بقيمة ΔE_{th} (يجب **إيجادها**)، لتكون العملية مفضلة تيرموديناميكياً عند 298 K، عندما تكون جميع المتفاعلات والنواتج في حالاتهم القياسية. **اختر** الشرط الصحيح من الخيارات **وضع** القيمة الرقمية لـ 3 خانات عشرية.

Calculation:

- ☐ $\Delta E_{\text{applied}} = \Delta E_{\text{th}}$
☐ $\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}$
☐ $\Delta E_{\text{applied}} < \Delta E_{\text{th}}$

where $\Delta E_{\text{th}} = \dots\dots\dots$ V (give the result with 3 decimal places)

If you could not calculate ΔE_{th} , the value 1.200 V can be used in the rest of the problem.

إذا لم تتمكن من حساب ΔE_{th} ، استخدم القيمة 1.200 V في بقية الأسئلة.

Experimentally, a higher voltage is needed to observe water splitting. For a given Pt cathode, the minimum voltage necessary to observe water splitting, ΔE_{min} , depends on the nature of the anode, as displayed in the table below:

عملياً، يلزم فرق جهد كهربائي أكبر لتفكيك الماء. لكاثود معين من Pt، تم ملاحظة أن أقل فرق جهد كهربائي يلزم لتفكيك الماء، ΔE_{min} ، يعتمد على طبيعة الأنود، كما هو موضح في الجدول التالي:

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

The difference between ΔE_{min} and ΔE_{th} is responsible for losses in the device.

الفرق بين ΔE_{min} و ΔE_{th} سببه خسائر في الجهاز.

5. **Give** the expression of the device power efficiency η_{elec} (fraction of the power used for water splitting) as a function of ΔE_{th} and ΔE_{min} . Assuming an identical current value I , **calculate** the water electrolysis power efficiency when a Pt cathode and a Fe₂O₃ anode are used. **Give** the most efficient anode.

اكتب العلاقة الرياضية لكفاءة القدرة الكهربائية للجهاز η_{elec} (نسبة قدرة الكهرباء المستخدمة في تفكيك الماء) كدالة لـ ΔE_{th} و ΔE_{min} . على فرض تيار كهربائي مماثل I ، **احسب** الكفاءة الكهربائية لتحليل الماء عندما يستخدم كاثود من Pt و أنود من Fe₂O₃. **اكتب** الأنود الأكثر كفاءة.

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

Power efficiency when a Pt and a Fe₂O₃ electrodes are used:

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

Most efficient anode الأنود الأكثر كفاءة:

If you could not calculate η_{elec} , the value $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ can be used in the rest of the problem.

إذا لم تتمكن من حساب η_{elec} ، استخدم القيمة $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ في بقية الأسئلة.

An alternative to water electrolysis is direct photocatalytic water-splitting. It uses a semiconductor that can be activated by absorbing light.

يعد تفكك الماء بالحفز الضوئي المباشر بديلاً لتحليل الماء كهربائياً. يتم استخدام شبه موصل يمكن تفعيله بامتصاص الضوء.

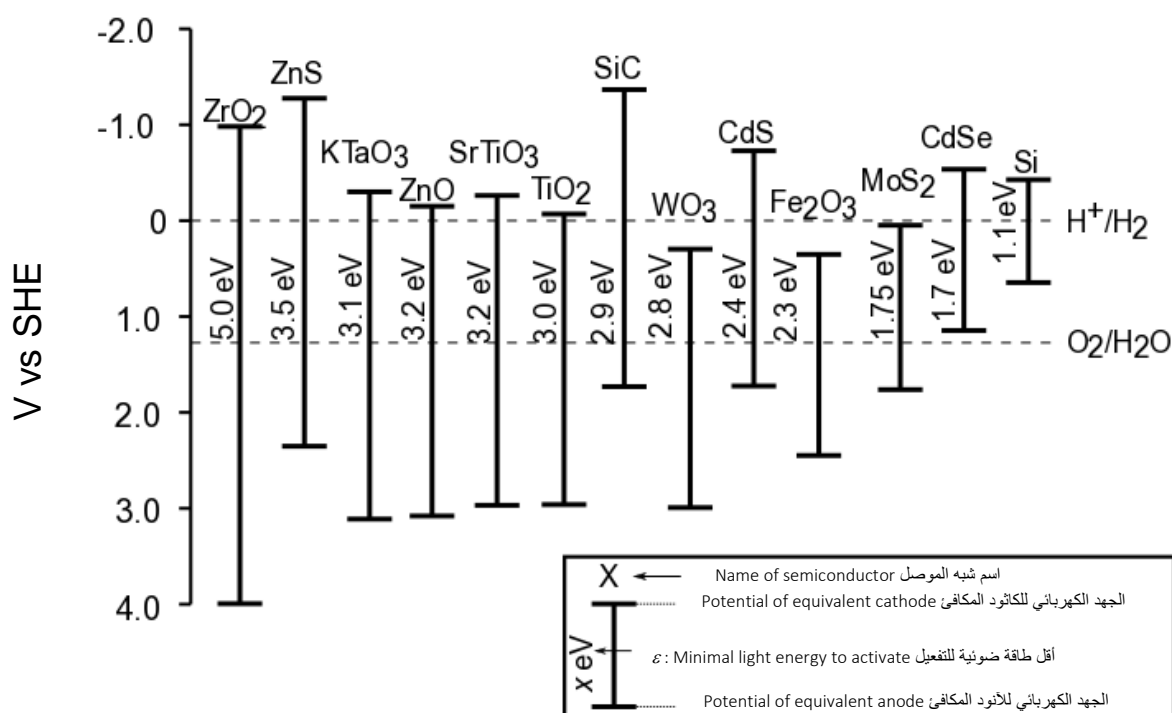


Fig. 2 – Activation condition and equivalent electrode potentials of different semiconductors.

Dashed lines correspond to water oxidation and reduction potentials. SHE = Standard Hydrogen Electrode

الشكل 2- شرط التفعيل وجهود الأقطاب الكهربائية المكافئة لأشباه موصلات مختلفة. الخطوط المتقطعة تمثل جهود الأكسدة والاختزال للماء. SHE = قطب الهيدروجين القياسي.

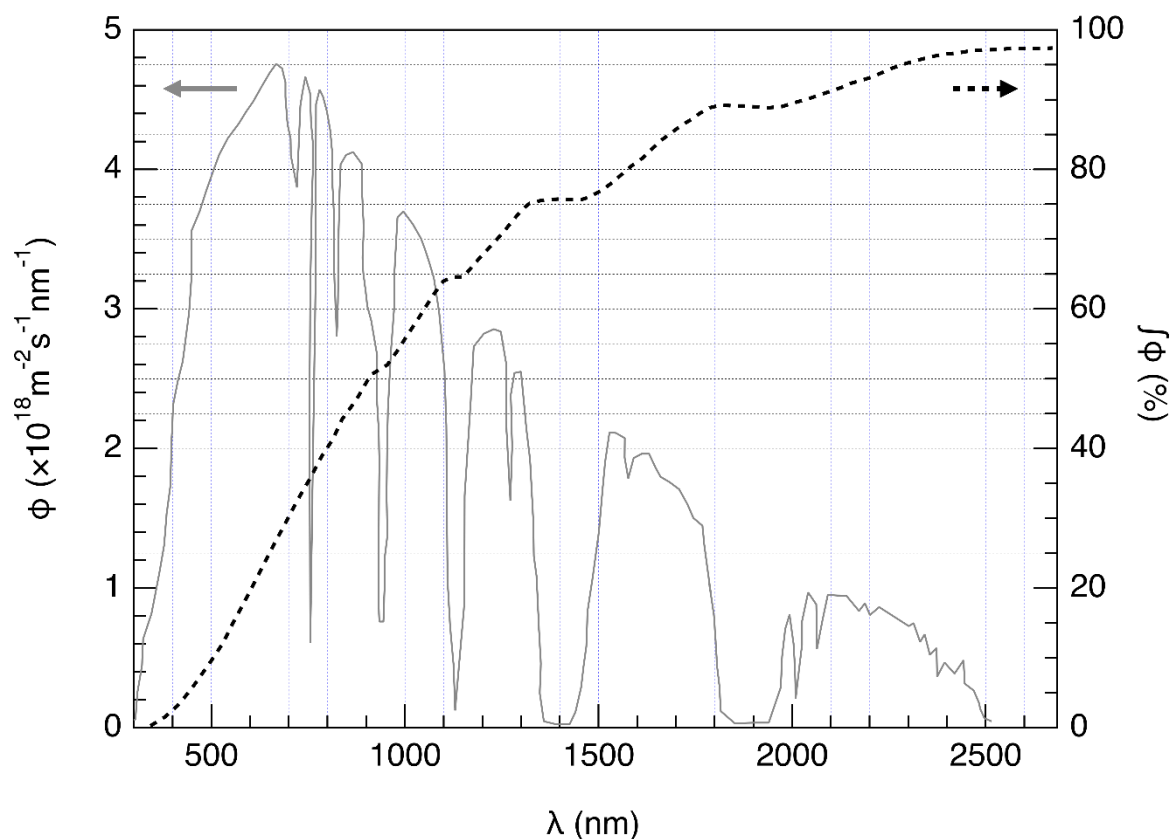


Fig. 3 – Left axis: Spectral distribution of the solar photon flux ϕ . The photon flux is the number of photons per unit area per unit time arriving on the semiconductor. Right axis and dashed line: cumulative photon flux (i.e. fraction of the photon flux with smaller wavelength).
 الشكل 3 – المحور على اليسار: التوزيع الطيفي لتدفق الفوتونات الشمسية ϕ . تدفق الفوتونات عبارة عن عدد الفوتونات لكل وحدة مساحة لكل وحدة زمنية تصل إلى الشبه موصل. المحور على اليمين والخط المتقطع: التدفق التراكمي للفوتونات (أي: نسبة تدفق الفوتونات مع الأطوال الموجية الأصغر).

6. **Estimate** the fraction of the solar photon flux that can activate the following semiconductors: TiO_2 , CdS , Si . **State** explicitly the equations and units used for the computation.

قبر نسبة تدفق الفوتونات الشمسية التي تستطيع تفعيل أشباه الموصلات التالية: TiO_2 ، CdS ، و Si . **وضح** جيداً المعادلات والوحدات التي استخدمتها في حساباتك.

Explanation / calculation:

--	--

	Approximate fraction النسبة التقريبية
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

The activation of the semi-conductor results in a modification of the surface potentials, so that it can be seen as two electrodes of different potentials.

تفعيل الشبه موصل ينتج عنه تعديل للجهود الكهربائية للسطح، ولهذا يظهر كقطبين كهربائيين مختلفي الجهد.

7. Using the data in Fig 2, **choose** the semiconductor(s) in the following list that, once activated, can play both roles of anode and cathode for water-splitting reaction.

باستخدام البيانات في الشكل 2، **اختر** الشبه موصل (أو أشباه الموصلات) من القائمة التالية التي، عند تفعيلها، يمكن أن تلعب دوراً كأنود وكاثود في تفكيك الماء:

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

8. **Give** the semiconductor that, used as both cathode and anode, is expected to be the most efficient for water splitting upon a given solar shining.

اعط الشبه موصل الذي، عند استخدامه ككاثود وأنود، يتوقع أن يكون الأكثر كفاءة في تفكيك الماء عند إشعاع شمسي معين.

--

The evolution of H_2 and O_2 when a semiconductor is irradiated by simulated solar light at $T = 25^\circ C$ at p_{atm} was recently studied. Using an incident power light of $P = 1.0 \text{ kW m}^{-2}$ and a photoelectrode with a $S = 16 \text{ mm}^2$ surface, the production of $V = 0.37 \text{ cm}^3$ of $H_2(g)$ was measured after $\Delta t = 1$ hour of reaction.

تم مؤخراً دراسة انبعاث H_2 و O_2 عند إشعاع شبه موصل بضوء محاكي لإشعاع الشمس عند $T = 25^\circ C$ و p_{atm} . باستخدام ضوء ساقط قدرته $P = 1.0 \text{ kW m}^{-2}$ وقطب فوتوكهربائي مساحة سطحه $S = 16 \text{ mm}^2$ ، تم قياس $V = 0.37 \text{ cm}^3$ من $H_2(g)$ الناتج بعد زمن $\Delta t = 1$ hour من التفاعل.

9. **Calculate** the power efficiency η_{direct} of the conversion.

احسب الكفاءة الكهربائية η_{direct} لهذا التحول.

Calculation:

$\eta_{direct} =$ %

If you could not calculate η_{direct} , the value $\eta_{direct} = 10\%$ can be used in the rest of the problem.

إذا لم تتمكن من حساب η_{direct} ، استخدم القيمة $\eta_{direct} = 10\%$ في بقية الأسئلة.

Two modes of converting solar energy to hydrogen can thus be compared: direct photocatalysis, and indirect photo-electrolysis combining a photovoltaic panel with an electrolyzer. The efficiency of photovoltaic panels on the market is around $\eta_{panels} = 20\%$.

يمكن بالتالي مقارنة نمطين من تحويل الطاقة الشمسية إلى الهيدروجين: الحفز الضوئي المباشر، وتحويل ضوئي-كهربائي غير مباشر يدمج خلية شمسية مع التحليل الكهربائي. كفاءة الخلايا الشمسية المتوفرة بالأسواق تكون حوالي $\eta_{panels} = 20\%$.

10. **Compare** the power efficiencies of the two modes, η_{direct} and η_{indirect} , using Fe_2O_3 and Pt electrodes for the electrolysis.

قارن بين الكفاءات الكهربائية للنمطين، η_{direct} و η_{indirect} ، باستخدام أقطاب Fe_2O_3 و Pt في التحليل الكهربائي.

Calculation:

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

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

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

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

المسألة T3: عن كلوريد الفضة

Data at 298 K:

المعطيات عند 298 K:

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

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

Potentials against the standard hydrogen electrode: الجهود مقارنة بجهد الهيدروجين القياسي

Standard potential of $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0.80 \text{ V}$ Apparent potential of $\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$ (in seawater): $E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$ **Part A: Quotes from a chemistry lesson by Louis Joseph Gay-Lussac**

الجزء A: اقتباسات من درس كيمياء بواسطة Louis Joseph Gay-Lussac

The following quotes from a chemistry lesson by Louis Joseph Gay-Lussac (French chemist and physicist, 1778–1850) deal with some properties of silver chloride.

الاقتباسات التالية المأخوذة من درس كيمياء بواسطة Louis Joseph Gay-Lussac (عالم كيمياء وفيزياء فرنسي، 1778-1850) تهتم ببعض خصائص كلوريد الفضة.

Quote A: "I will now talk about silver chloride, a milk-white solid. It is easily obtained by pouring hydrochloric acid into an aqueous solution of silver nitrate."

الاقتباس A: "سأتحدث الآن عن كلوريد الفضة، مادة صلبة بيضاء-حليبية. يمكن بسهولة الحصول عليها بسكب حمض الهيدروكلوريك في محلول مائي من نترات الفضة."

Quote B: "This salt has no taste since it is insoluble."

الاقتباس B: "هذا الملح عديم الطعم لأنه غير ذائب."

Quote C: "This compound is completely insoluble in alcohol and even in acids, except in concentrated hydrochloric acid which dissolves it readily."

الاقتباس C: "هذا المركب لا يذوب أبداً في الكحول ولا حتى في الأحماض، ما عدا حمض الهيدروكلوريك المركز الذي يذوبه بسهولة."

Quote D: "On the other hand, silver chloride is highly soluble in aqueous solution of ammonia."

الاقتباس D: "على النقيض، ذائبية كلوريد الفضة عالية في المحاليل المائية من الأمونيا."

Quote E: "Then, we can make silver chloride appear again by adding an acid which reacts with ammonia."

الاقتباس E: "ومن ثم، يمكننا أن نجعل كلوريد الفضة يظهر مجدداً بإضافة حمض والذي يتفاعل مع الأمونيا."

Quote F: "If you take a bowl made of silver to evaporate salty seawater, you will get impure sodium chloride, mixed with a milk-white solid."

الاقتباس F: "إذا أخذت وعاء مصنوع من الفضة لتبخير ماء البحر المالح، ستحصل على كلوريد الصوديوم غير النقي، مختلطاً بمادة صلبة بيضاء-حليبية."

1. **Quote A: Write** the balanced chemical equation of AgCl(s) synthesis.

الاقتباس A: اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لتحضير AgCl(s) .

2. **Quote B: Calculate** the solubility s of AgCl(s) in water at 298 K in mol L^{-1} .

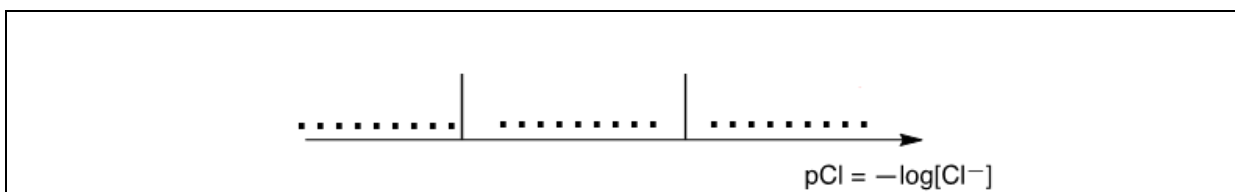
الاقتباس B: احسب الذائبية s لـ AgCl(s) في الماء عند 298 K بوحدة mol L^{-1} .

Calculation:

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

3. **Quote C:** In a highly concentrated solution of chloride ions, a well-defined complex of stoichiometry 1:2 is formed. On the following qualitative axis (with pCl increasing from left to right), place in each domain the silver-containing species that is predominant (or exists, for solids). pCl values at frontiers are not expected.

الاقتباس C: في محلول عالي التركيز من أيونات الكلوريد، يتكون معقد محدد بنسبة مكافئة 1:2. في المحاور النوعي التالي (حيث يزداد فيه pCl من اليسار إلى اليمين)، ضع في كل مجال الجسيم المحتوي على الفضة الأكثر شيوعاً (أو المتواجد، بالنسبة للمادة الصلبة). قيم pCl بين كل مجالين غير مطلوبة.



Quote D: When ammonia is added to silver chloride, a well-defined complex of stoichiometry n is formed.

الاقتباس D: عندما يضاف الأمونيا إلى كلوريد الفضة، يتكون معقد محدد بنسبة تكافئية n .

4. **Write** the balanced equation corresponding to the synthesis of the complex $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ from silver chloride and **calculate** the corresponding equilibrium constant.

اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة لتحضير المعقد $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ من كلوريد الفضة واحسب ثابت الاتزان.

Equation:

Calculation:

$$K =$$

If you could not calculate K , the following value can be used in the rest of the problem: $K = 10^{-3}$

إذا لم تتمكن من حساب K ، استخدم القيمة $K = 10^{-3}$ في بقية الأسئلة.

5. Ammonia is added to 0.1 mol of silver chloride in 1 L of water until the last grain of solid disappears. At this moment, $[\text{NH}_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$. **Determine** the stoichiometry of the complex neglecting dilution effects.

تم إضافة الأمونيا إلى 0.1 mol من كلوريد الفضة في 1 L من الماء حتى اختفى آخر جزء من المادة الصلبة. في هذه اللحظة، $[\text{NH}_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$. **حدد** النسبة التكافئية للمعقد، مهملاً تأثيرات التخفيف.

Calculation:

$$n =$$

6. **Write** the balanced chemical equation corresponding to **quote E**.

اكتب المعادلة الكيميائية الموزونة المصاحبة لـ **الافتباس E**.

7. Assuming that seawater is slightly basic and rich in dioxygen, and that silver metal can reduce dioxygen in such conditions, **write** a balanced chemical equation corresponding to the formation of the solid mentioned in **quote F**. A stoichiometric coefficient of 1 will be chosen for dioxygen. **Calculate** its equilibrium constant at 298 K.

على فرض أن ماء البحر قاعدي قليلاً وغني بالأكسجين الثنائي، وأن معدن الفضة قادر على اختزال الأكسجين الثنائي في هذه الظروف، **اكتب** المعادلة الكيميائية الموزونة المصاحبة لتفاعل تكوين المادة الصلبة المذكورة في الاقتباس **F**. استخدم معامل مكافئ 1 للأكسجين الثنائي. **احسب** ثابت الاتزان عند 298 K.

Equation:

Calculation:

$$K =$$

Part B: The Mohr method

الجزء B: طريقة Mohr

The Mohr method is based on the colorimetric titration of Cl^- by Ag^+ in the presence of potassium chromate (2K^+ , CrO_4^{2-}). Three drops (~ 0.5 mL) of a K_2CrO_4 solution at about $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ are added to $V_0 = 20.00$ mL of a sodium chloride solution of unknown concentration C_{Cl} . This solution is then titrated by silver nitrate (Ag^+ , NO_3^-) at $C_{\text{Ag}} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$, which immediately leads to the formation of solid **A**. A red precipitate (solid **B**) appears at $V_{\text{Ag}} = 4.30$ mL.

طريقة Mohr مبنية على المعايرة اللونية لـ Cl^- بواسطة Ag^+ في وجود potassium chromate (2K^+ , CrO_4^{2-}). تم إضافة ثلاث قطرات (تعاادل حوالي 0.5 mL) من محلول K_2CrO_4 ذات تركيز حوالي $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ إلى

silver من محلول كلوريد الصوديوم بتركيز مجهول C_{Cl} . ومن ثم تم معايرة هذا المحلول بواسطة (solid A) nitrate ذات تركيز $C_{Ag} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$ ، التي تؤدي مباشرة إلى تكون مادة صلبة (solid A). يظهر راسب أحمر (solid B) عند إضافة $V_{Ag} = 4.30 \text{ mL}$.

8. **Write** the balanced equations of the two reactions occurring during the experiment. **Calculate** the corresponding equilibrium constants.

اكتب المعادلتين الكيميائيتين الموزونتين للتفاعلين الحاصلين في التجربة. **احسب** قيم ثوابت الاتزان.

$$K^{\circ}_1 =$$

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

9. **Identify** the solids.

حدد المواد الصلبة.

Solid A:

Solid B:

10. **Calculate** the unknown concentration C_{Cl} of chloride ions in the sodium chloride solution.

احسب التركيز المجهول C_{Cl} لأيونات الكلوريد في محلول كلوريد الصوديوم.

Calculation:

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

If you could not calculate C_{Cl} , the value $C_{Cl} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$ can be used in the rest of the problem.

إذا لم تتمكن من حساب C_{Cl} ، استخدم القيمة $C_{Cl} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$ في بقية الأسئلة.

11. **Calculate** the minimal volume $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ for which $\text{AgCl}(\text{s})$ precipitates.

احسب الحجم الأدنى $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ لترسيب $\text{AgCl}(\text{s})$.

Calculation:

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

12. **Calculate** the residual concentration $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ of chloride ions when silver chromate begins to precipitate. **Justify** why CrO_4^{2-} is a good titration endpoint indicator by comparing two values.

احسب التركيز المتبقي $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ من أيونات الكلوريد عندما تبدأ silver chromate بالترسيب. **وضح** بمقارنة قيمتين لماذا يكون CrO_4^{2-} كاشف جيد لنقطة نهاية المعايرة.

Calculation:

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

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

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

المسألة T4: من البارود إلى اكتشاف اليود

In the 19th century, the French entrepreneur B. Courtois specialized in the production of nitrate **A** ($M_A(NO_3)_m$), used for gunpowder. Initially imported from Asia, **A** was later produced from nitrate **B** ($M_B(NO_3)_n$) using exchange reaction with compound **C**, obtained from algae.

في القرن التاسع عشر، تخصص رجل الأعمال الفرنسي B. Courtois في إنتاج النترات **A** ($M_A(NO_3)_m$)، المستخدم في البارود. تم استيراد **A** في البداية من آسيا، وتم إنتاجه لاحقاً من النترات **B** ($M_B(NO_3)_n$) باستخدام تفاعل التبادل مع المركب **C**، الذي تم الحصول عليه من الطحالب.

1. **Find** the formulas of nitrates **A** and **B** knowing that they are anhydrous salts of alkaline or alkaline-earth metal (M_A and M_B). One of the nitrates contains no more than 1 w% of non-metallic impurities while the other contains 9 ± 3 w% of impurities. The content of metals M_A and M_B in the samples is 38.4 w% and 22.4 w% respectively. **Support** your answer with calculations.

اوجد صيغ النترات **A** و **B** إذا علمت أنها أملاح غير مائيّة لفلز قلوي أو فلز قلوي أرضي (M_B و M_A). لا يحتوي أحد النترات على أكثر من 1 w% من الشوائب غير المعدنية بينما يحتوي الآخر على 9 ± 3 w% من الشوائب. محتوى المعادن M_B و M_A في العينات هو 38.4 w% و 22.4 w% على التوالي. **ادعم** إجابتك مع الحسابات.

A:

and B:

To obtain **A**, 262.2 g of solid compound **C** were added to the solution containing 442.8 g of **B**. **B** is known to be in excess. As a result, 190.0 g of white precipitate **D** were formed and removed by filtration. The filtrate was evaporated, and the obtained solid mixture **E** was heated until the mass of the sample (containing only nitrites, NO_2^-) was constant. The only gaseous product was dioxygen: 60.48 L at 0 °C at 1 atm (dioxygen can be considered as an ideal gas).

للحصول على **A**، تمت إضافة 262.2 g من المركب الصلب **C** إلى المحلول الذي يحتوي على 442.8 g من **B**. **B** من المعروف أن **B** متواجد بشكل فائض. نتيجة لذلك، يتكون 190.0 g من راسب أبيض **D** وتم إزالته عن طريق الترشيح. تم تبخير الرشاحة، وتم تسخين الخليط الصلب الذي تم الحصول عليه **E** حتى الوصول إلى كتلة ثابتة للعينة (التي تحتوي فقط على النترينات، NO_2^-). الناتج الغازي الوحيد كان ثنائي الأكسجين: 60.48 L عند 0 °C وعند 1 atm (يمكن اعتبار الثنائي الأوكسجين غازاً مثاليًا).

2. **Calculate** the composition (in w%) of mixture **E** considering that it contained only compounds **A** and **B** and no other impurities, and that **C** was taken in pure anhydrous state.

احسب تركيب (بنسبة w%) من الخليط **E** معتبراً أنه يحتوي فقط على مركبات **A** و **B** ولا توجد شوائب أخرى، وأنه تم أخذ **C** في الحالة اللامائية النقية.

w% of **A**: and of **B**:

3. **Determine** the formulas of compounds **C** and **D** and **write** the balanced reaction equation between **B** and **C**.

حدد صيغ المركبات **C** و **D** و**اكتب** معادلة التفاعل الموزونة بين **B** و **C**.

C:

and D:

Reaction between B and C:

التفاعل بين B و C

In 1811, when working with algae ashes, Courtois observed that copper vessels were worn out faster than usual. While he was studying this phenomenon, his cat entered the laboratory and spilled the solution of concentrated sulfuric acid on the dry algae ashes: violet vapors instantly came out of the vessel (1, sulfuric acid is the oxidizing agent): iodine (I_2) had just been discovered! Iodine was the cause of the copper corrosion (2). However, because of the medicinal applications of iodine, Courtois opened a new manufacture to produce it by reaction of algae with chlorine (3).

في عام 1811، عند العمل مع رماد الطحالب، لاحظ Courtois أن الأوعية النحاسية قد تآكلت بشكل أسرع من المعتاد. وبينما كان يدرس هذه الظاهرة، دخلت قطته المختبر فاقطعت محلول حمض الكبريتيك المركز على رماد الطحالب الجافة: فانطلقت الأبخرة البنفسجية على الفور من الوعاء (1، حمض الكبريتيك هو العامل المؤكسد): اليود (I_2) الذي تم اكتشافه في هذه التجربة! كان اليود هو سبب التآكل النحاسي (2). ومع ذلك، بسبب التطبيقات الطبية لليود، فتح Courtois مصنعا جديداً لإنتاجه عن طريق تفاعل الطحالب مع الكلور (3).

Nowadays, iodine is prepared from the set of reactants (NO_3^- , I^- , H^+) (4) or (IO_3^- , I^- , H^+) (5).

في الوقت الحاضر، يتم تحضير اليود من مجموعة المواد المتفاعلة (NO_3^- , I^- , H^+) (4) أو (IO_3^- , I^- , H^+) (5).

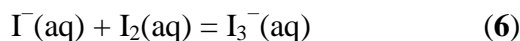
4. **Write** balanced equations for reactions 1–5.

اكتب معادلات موازنة للتفاعلات 1-5.

1
2
3
4
5

The solubility of iodine is very low in water but significantly increases when iodide ions are added. Together they form ions such as triiodide, I_3^- :

قابلية الذوبان في اليود منخفضة للغاية في الماء ولكن يزيد بشكل ملحوظ عند إضافة أيونات اليوديد. حيث تتحد مع بعضها مكونة أيونات كثلاثي اليوديد I_3^- .

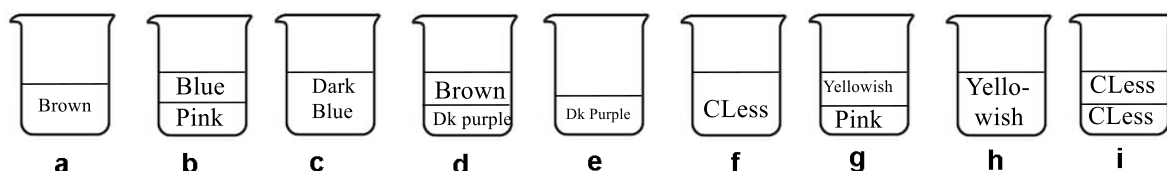
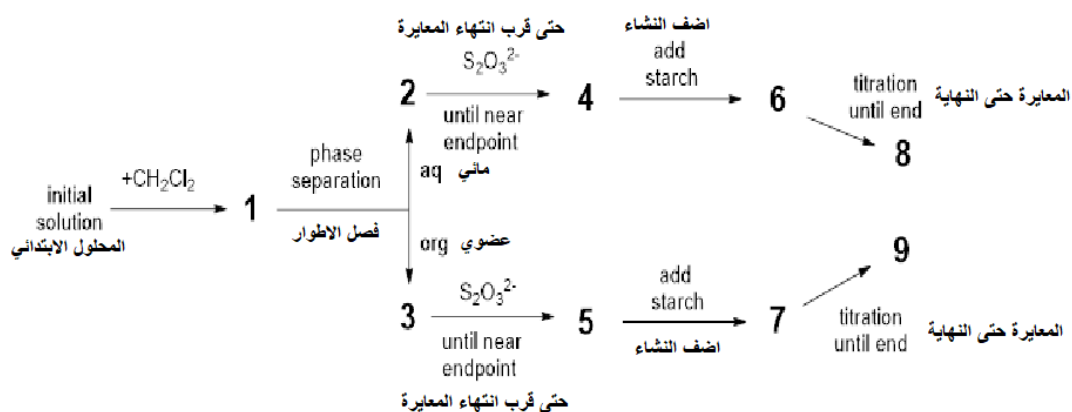


Equilibrium (6) can be studied through the extraction of I_2 with dichloromethane. Indeed, I^- and I_3^- do not dissolve in organic solvents but I_2 does and, when extracted, it is 15 times more concentrated in dichloromethane than in water.

يمكن دراسة التوازن (6) من خلال استخلاص I_2 مع ثنائي كلورو ميثان. في الواقع، لا يذوب I^- و I_3^- في المذيبات العضوية ولكن I_2 يذوب، لذلك عندما يستخلص، يكون تركيزه في ثنائي كلورو ميثان أكثر بمقدار 15 مرة منه في الماء.

The following experiment was performed. To prepare the initial solution, a few crystals of solid iodine were dissolved in 50.0 mL of an aqueous solution of potassium iodide (0.1112 g). Then, 50.0 mL of dichloromethane were added, and the mixture was vigorously shaken until equilibration. After phase separation, each phase was titrated by 16.20 mL (organic phase) and by 8.00 mL (aqueous phase) of the standard aqueous solution of sodium thiosulphate pentahydrate (14.9080 g in 1.000 L of solution) in the presence of starch. The process is schematically represented below:

تم إجراء التجربة التالية. لتحضير المحلول الأولي، تم إذابة بضعة بلورات من اليود الصلب في 50.0 mL من محلول مائي من يوديد البوتاسيوم (0.1112 g). بعد ذلك، تمت إضافة 50.0 mL من ثنائي كلورو ميثان، وتم رج الخليط بقوة حتى الوصول الى التوازن. بعد انفصال الطور، تم معايرة كل طور بمقدار 16.20 mL (الطور العضوي) و 8.00 mL (الطور المائي) باستخدام محلول مائي قياسي من sodium thiosulphate pentahydrate (14.9080 g) في 1.000 L من المحلول) بوجود النشا. يمكن تمثيل العملية كما يظهر في المخطط أدناه:



CLess = colourless Dk = dark

Brown: بني, Blue: أزرق, Pink: وردي, Dark Blue: أزرق غامق, DK purple: بنفسجي غامق, CLess: بدون لون, Yellowish: مصفر

5. **Find** the correspondence between the stages on the scheme (1–9) and the schematic pictures representing them (a–i).

أوجد التوافق بين الأطوار في المخطط (1-9) والصور التخطيطية التي تمثلها (a-i).

Stages الأطوار	Picture الصورة
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Write** balanced equations for the two possible chemical reactions in the aqueous phase during the titration involving iodine species and sodium thiosulphate.

اكتب معادلات موزونة للتفاعلين الكيميائيين المحتملين في الطور المائي أثناء المعايرة التي تشمل أنواع اليود وثيوكبريتات الصوديوم.

7. **Calculate** the mass of iodine used to prepare the initial solution.

احسب كتلة اليود المستخدمة لتحضير المحلول الابتدائي.

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

8. **Calculate** the equilibrium constant K° for equilibrium of reaction (6).

احسب ثابت الاتزان K° لتوازن التفاعل (6).

$$K^\circ =$$

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

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

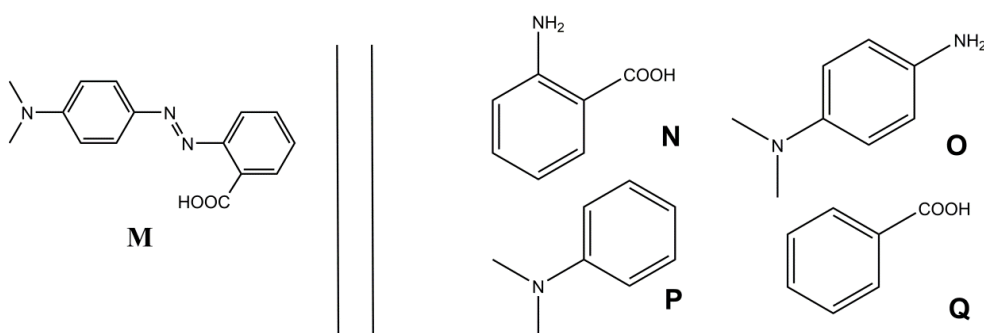
المسألة T5: معقدات Azobenzene – β -cyclodextrin لتكوين الآلات النانوية

Nanomachines are molecular assemblies that enable the transformation of an energy source into a nano-movement for applications such as drug delivery. Numerous nanomachines make use of the isomerization of azo compounds ($R-N=N-R'$) upon irradiation. الآلات النانوية هي مجموعات جزيئية تستطيع تحويل مصدر الطاقة إلى حركة نانوية وذلك بهدف تطبيقات مثل وصول الدواء. العديد من الآلات النانوية استفادت من تماكب مركبات الأزو ($R-N=N-R$) عند التشعيع.

1. **Draw** the stereoisomers of azobenzene ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) and **draw** a line between the two carbon atoms that are the furthest apart. **Compare** these two distances (d_{trans} and d_{cis}).

ارسم المتماكبات الفراغية لـ azobenzene ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) **وارسم** خطاً بين ذرتي الكربون الأبعد ما يمكن عن بعضها البعض في كلا المتماكبين. **قارن** بين هاتين المسافات (d_{cis} و d_{trans}).

<i>trans</i>	<i>cis</i>
المقارنة Comparison: d_{trans} d_{cis}	

Fig. 1 – Possible reactants for the synthesis of **M**.الشكل 1 - المتفاعلات المحتملة لتشييد **M**.

2. **M** can be synthesized in two steps from simple reactants (Fig. 1). **Choose** among the suggested reactants (**N** to **Q**) the ones that can provide **M** with very high regioselectivity. Sodium nitrite (NaNO_2) in cold aqueous hydrochloric acid is used as reagent for the first step of the synthesis.

يمكن تصنيع **M** في خطوتين من المتفاعلات البسيطة (الشكل 1). **اختر** من بين المتفاعلات المقترحة (من **N** إلى **Q**) تلك التي يمكن أن تؤدي لتكوين **M** بقدرة انتقائية موضعية عالية للغاية. يستخدم نترت الصوديوم (NaNO_2) في حمض الهيدروكلوريك المائي البارد كمتفاعل للخطوة الأولى من التشييد.

Reactants:	and
: المتفاعلات	و

Determination of the association constant K_t

تحديد ثابت الارتباط K_t

β -cyclodextrin (**C**, Fig. 2) is a cyclic heptamer of glucose, which can form inclusion complexes with azo compounds. In tasks 3 to 6, we will determine by spectroscopy the association constant K_t , corresponding to the formation of the inclusion complex CM_{trans} as depicted in Fig. 2.

يعتبر المركب β -cyclodextrin (**C**) (الشكل 2) مركب حلقي سباعي المونوميرات للجلوكوز، والتي يمكن أن يشكل معقدات ارتباط بحيث يستقبل مركبات الأزو في الفراغ داخل الحلقة. في المهام من 3 إلى 6، سنحدد بواسطة التحليل الطيفي ثابت الترابط K_t ، الموافق لتكوين المعقد CM_{trans} كما هو موضح في الشكل 2.

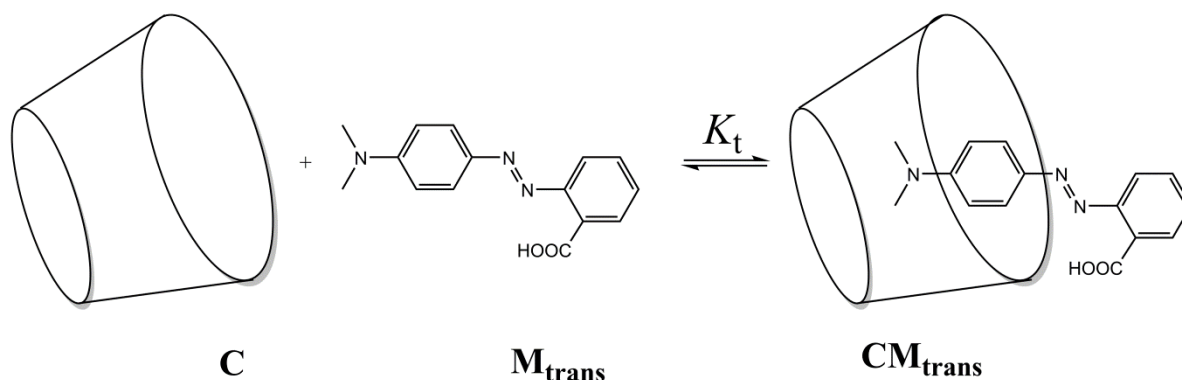


Fig. 2 – Formation of the CM_{trans} inclusion complex.

الشكل 2 – تكوين معقد ارتباط CM_{trans} .

Several solutions are prepared by mixing C and M_{trans} in different proportions to reach initial concentrations $[\text{C}]_0$ and $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$. While $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ is identical for all solutions, $[\text{C}]_0$ varies. We follow, at a fixed wavelength, the evolution of the difference in absorbance ΔA between the absorbance of each solution and the pure solution. We note the molar absorption coefficients of CM_{trans} and M_{trans} , $\epsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$ and $\epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$, respectively. L is the path length of the beam through the sample. The absorbance of C (ϵ_{C}) is negligible.

يتم تحضير العديد من المحاليل عن طريق خلط C و M_{trans} بنسب مختلفة للوصول إلى تراكيز أولية $[\text{C}]_0$ و $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$. بالرغم من أن $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ متماثل في جميع المحاليل، $[\text{C}]_0$ يتغير. تابعنا، عند طول موجة ثابت، تغير الفرق في الامتصاصية ΔA بين امتصاص كل محلول والمحلول النقي. عبرنا عن معاملات الامتصاص المولي لـ CM_{trans} و M_{trans} بـ $\epsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$ و $\epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$ ، على التوالي. L هو طول مسار الحزمة عبر العينة. امتصاصية C (ϵ_{C}) مهملة.

3. **Demonstrate** that $\Delta A = \alpha \cdot [\text{CM}_{\text{trans}}]$ and **express** α in terms of known constant(s).

وضح أن $\Delta A = \alpha \cdot [\text{CM}_{\text{trans}}]$ و **عبر** عن α بمصطلحات ثابت (ثوابت) معروفة.

Demonstration: **التوضيح**

$$\alpha =$$

4. **Demonstrate** that, when **C** is in large excess with respect to **M_{trans}** (i.e. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), the concentration of **C** may be considered as constant, $[C] \simeq [C]_0$.

وضح أنه عندما يكون **C** بفائض كبير بالنسبة الى **M_{trans}** (أي $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$) يمكن اعتبار تركيز **C** ثابتاً، $[C] \simeq [C]_0$

Demonstration: التوضيح

5. **Demonstrate** that, when **C** is in large excess with respect to **M_{trans}** (i.e. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$),

$\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ and **express** β in terms of constant(s) and initial concentration(s).

وضح أنه، عندما تكون **C** بفائض كبير بالنسبة الى **M_{trans}** (أي $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$) ، فإن $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ ، **وعبر** عن β بمصطلحات ثابت (ثوابت) وتركيز (تراكيز) ابتدائية.

Demonstration: التوضيح

$$\beta =$$

6. **Determine** K_t using the following experimental curve (Fig. 3).

حدد K_t باستخدام المنحنى التجريبي التالي (الشكل 3).

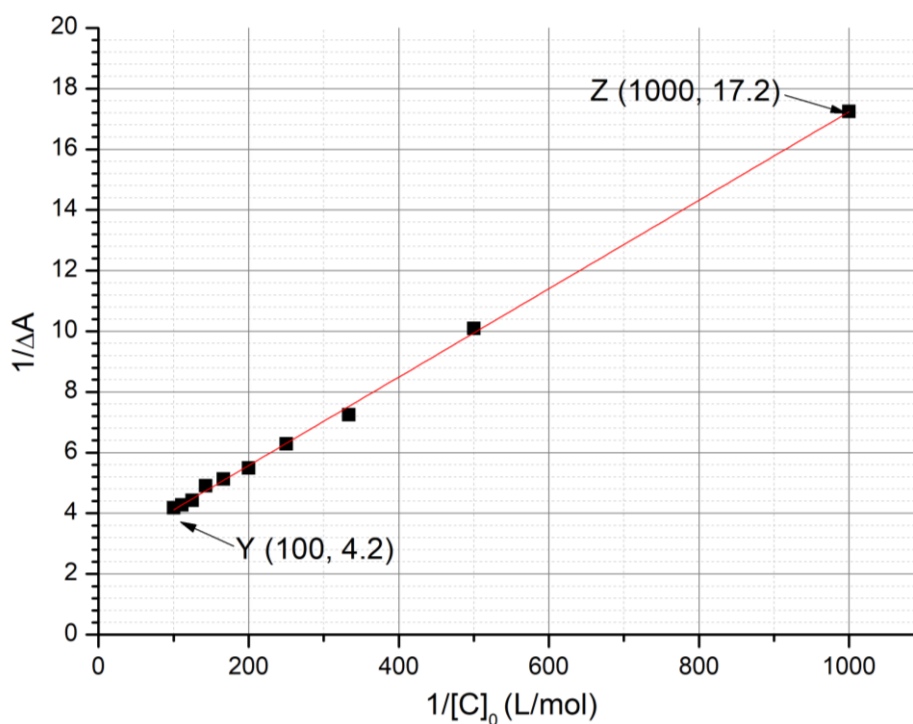


Fig. 3 – Evolution of $1/\Delta A$ as a function of $1/[C]_0$.

الشكل 3 - تغير $1/\Delta A$ بدلالة $1/[C]_0$.

Calculations: الحسابات

$$K_t =$$

Determination of the association constant K_c

تحديد ثابت الارتباط K_c

In tasks 7 to 9, we will determine by kinetic studies the association constant K_c , corresponding to the formation of the inclusion complex with M_{cis} , CM_{cis} . A sample containing only M_{trans} is irradiated, thus producing a known amount of M_{cis} , $[M_{cis}]_0$. M_{cis} (free or within the inclusion complex) then thermally isomerizes into M_{trans} . In the absence of C , the isomerization follows a first order kinetics with a rate constant k_1 . All complexation equilibria are faster than the isomerization processes. The kinetic scheme corresponding to this experiment is provided in Fig. 4.

في المهام من 7 إلى 9، سنحدد من خلال الدراسات الحركية ثابت الارتباط K_c ، الموافق لتشكيل معقد الارتباط مع M_{cis} ، CM_{cis} . يتم تشييع عينة تحتوي على M_{trans} فقط، مما ينتج عنه كمية معروفة من M_{cis} ، $[M_{cis}]_0$. ثم يتم تماكب M_{cis} (حر أو داخل معقد الارتباط) حرارياً إلى M_{trans} . في حالة عدم وجود C ، يتبع التماكب حركية من الرتبة الأولى بمعدل ثابت k_1 . جميع توازن التعقيد أسرع من عمليات التماكب. يظهر مخطط الحركية الموافق لهذه التجربة في الشكل 4.

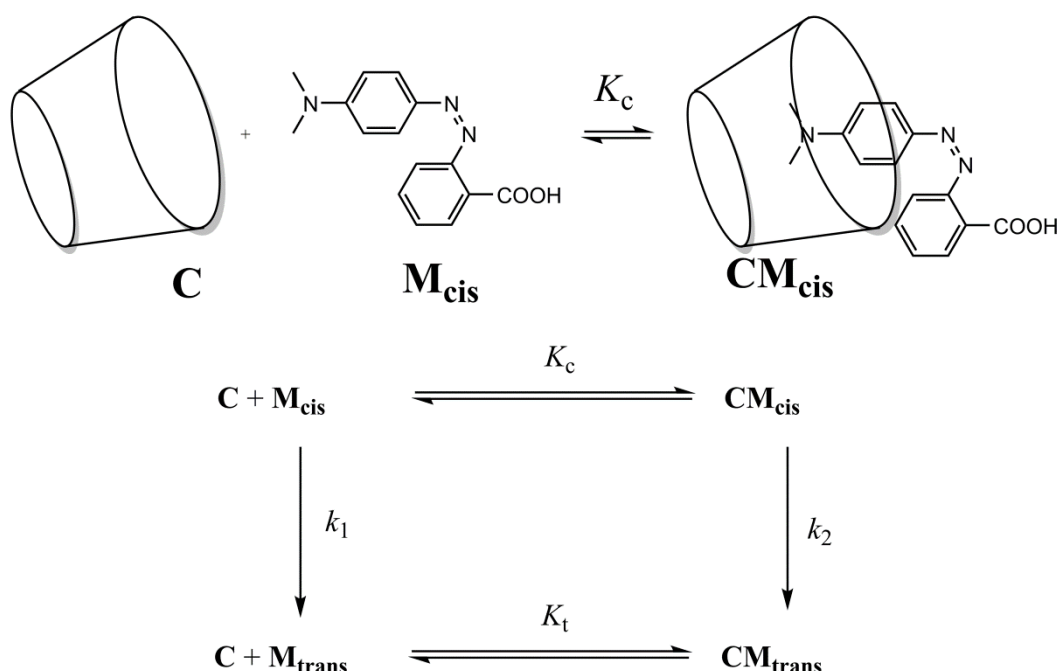


Fig. 4 – Kinetic scheme for the isomerization of M_{cis} in the presence of C .

الشكل 4 - مخطط حركية تماكب M_{cis} في وجود C .

The rate of disappearance r for the total amount of M_{cis} (free and complexed) is defined as

يعطى معدل الاختفاء r للكمية الكلية لـ M_{cis} (الحر والمرتبط بالمعقد) على أنه

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

Experimentally, r follows an apparent first order kinetic law with an apparent rate constant k_{obs} :

من الناحية التجريبية، تتبع r العلاقة الحركية من الرتبة الأولى ظاهرياً مع ثابت معدل ثابت k_{obs} :

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

7. **Demonstrate** that $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2 [\text{C}]}{1 + K_c [\text{C}]}$ and **express** γ and δ in terms of known constant(s).

وضح أن $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2 [\text{C}]}{1 + K_c [\text{C}]}$ و**عبر** عن δ و γ بمصطلحات ثابت (ثوابت) معروف.

Demonstration: التوضيح:

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

8. **Choose** in which condition(s) the half-life $t_{1/2}$ corresponding to k_{obs} can be expressed as $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [\text{C}]_0)$ given that $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$. Mathematically **justify** your answer.

اختر في أي شرط (شروط) يمكن التعبير عن نصف العمر $t_{1/2}$ الموافق الى k_{obs} يمكن التعبير عنه بالعلاقة $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [\text{C}]_0)$ حيث أن $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$. **ادعم** اجابتك رياضيا.

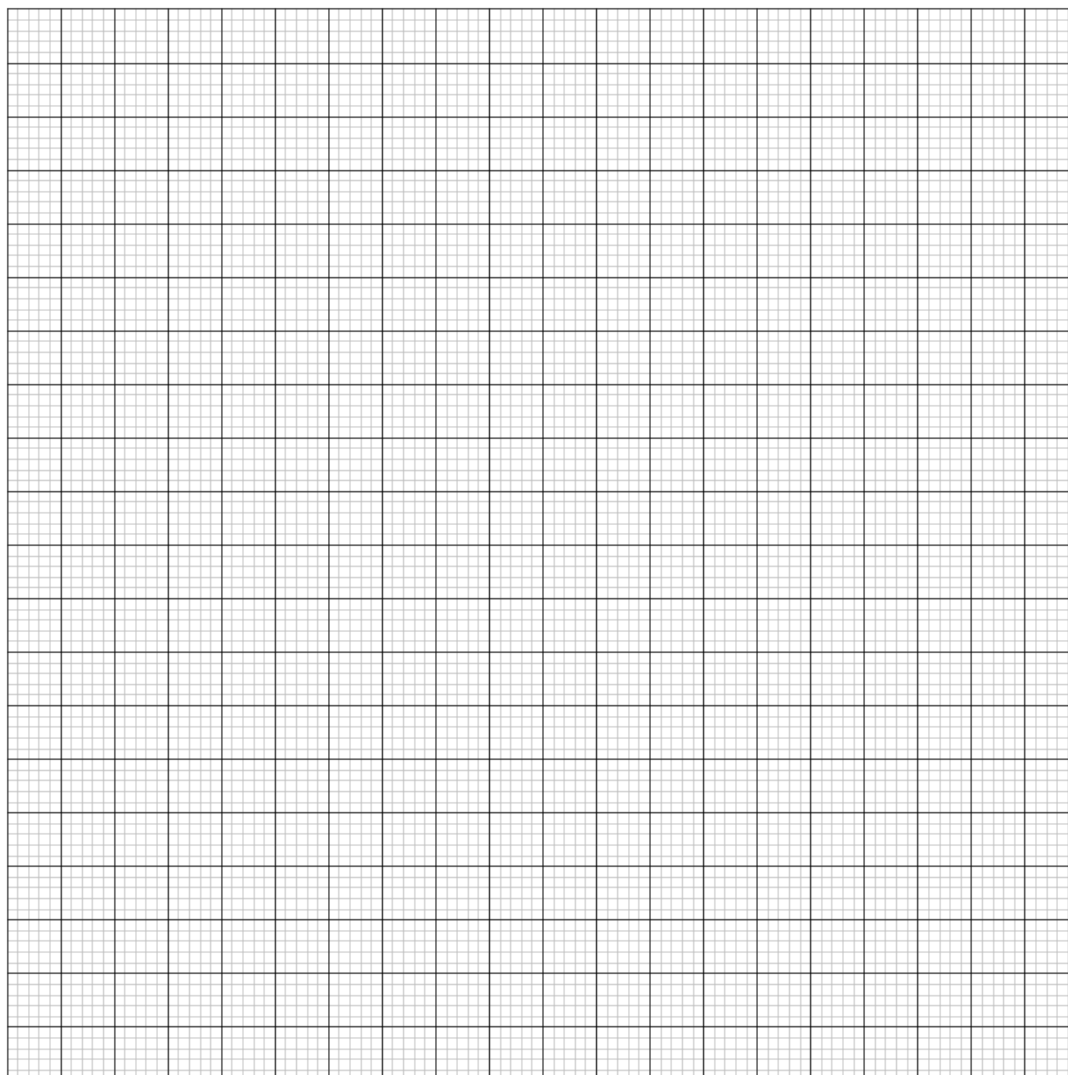
- ☐ Very slow isomerization of M_{cis} within cyclodextrin
تماكب بطيء جدا لـ M_{cis} ضمن cyclodextrin
- ☐ Very slow isomerization of free M_{cis}
تماكب بطيء جدا لـ M_{cis} الحر
- ☐ CM_{cis} very stable
 CM_{cis} مستقر جدا
- ☐ CM_{trans} very stable
 CM_{trans} مستقر جدا

Demonstration: التوضيح

9. Assuming the condition(s) in task 8 satisfied, **determine** K_c by a linear regression using the data below. You may use a calculator or plot a graph.

بفرض أن الشرط (الشروط) في المهمة 8 كانت مرضية، حدد K_c عن طريق الانحدار الخطي باستخدام البيانات أدناه. يمكنك استخدام آلة حاسبة أو رسم مخطط بياني.

$[C]_0$ (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



Equation of the linear regression: معادلة الانحدار الخطي:

$$K_c =$$

Formation of nanomachines

تكوين الآلات النانوية

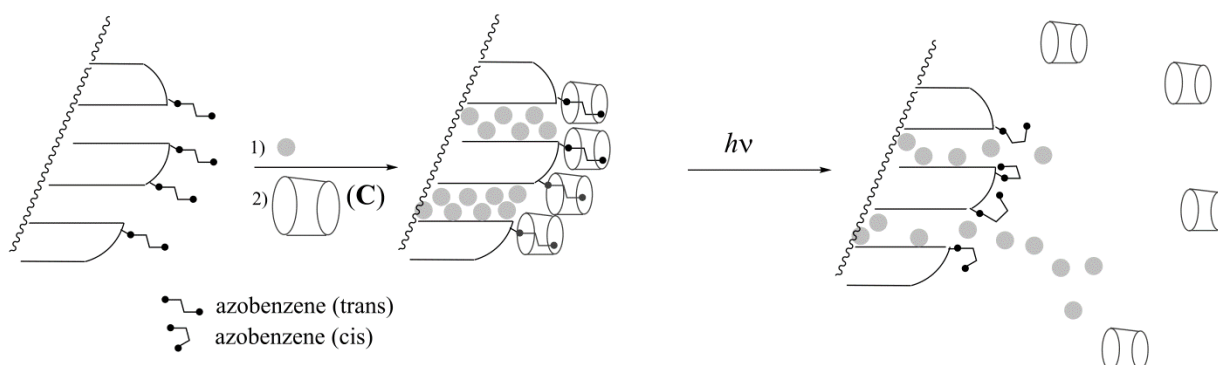


Fig. 5 – Cleavage of an azobenzene–cyclodextrin inclusion complex induced by a light-triggered isomerization, which allows delivery of a dye (grey circles).

الشكل 5 - انشطار معقد الارتباط azobenzene–cyclodextrin وذلك عن طريق تفاعل التماكب المحفز عن طريق الضوء، والذي يسمح بوصول الصبغة (دوائر رمادية).

Another azobenzene compound (for which $K_c \ll K_t$), initially in the *trans* form, is covalently grafted on silica (Fig. 5). The silica pores are filled with a dye (rhodamine B, grey circles in Fig. 5). Upon addition of C, an inclusion complex is formed, which blocks the pores and prevents the release of the dye.

مركب azobenzene آخر (حيث $K_c \ll K_t$)، يكون في البداية بالشكل *trans*، مقحم تساهمياً على السيليكا (الشكل 5). تمتلئ مسام السيليكا بالصبغة (rhodamine B، دوائر رمادية في الشكل 5). عند إضافة C، يتم تشكيل معقد الارتباط، والذي يغلق المسام ويمنع تحرر (خروج) الصبغة.

10. **Choose** the most appropriate condition (one choice only) so that the pores are initially blocked in the presence of C, and the dye can be released upon irradiation.

اختر أنسب شرط (خيار واحد فقط) بحيث يتم غلق المسام في البداية بوجود C، ويمكن أن تتحرر الصبغة عند التشعيع.

- | | |
|--------------------------|-----------------------------|
| <input type="checkbox"/> | $K_t \gg 1$ |
| <input type="checkbox"/> | $K_t \gg 1$ and $K_c \ll 1$ |
| <input type="checkbox"/> | $K_t / K_c \ll 1$ |
| <input type="checkbox"/> | $K_t \gg 1$ and $K_c \gg 1$ |
| <input type="checkbox"/> | $K_c \ll 1$ |

This azobenzene-silica powder loaded with a dye is placed in the corner of a cuvette (Fig. 6) so that the powder cannot move into solution. The powder is irradiated at a wavelength λ_1 to trigger the release of the dye from the pores (Fig. 5). To monitor this release by absorbance spectroscopy we measure the absorbance of the solution at wavelength λ_2 .

يتم وضع مسحوق azobenzene-silica المحمل بصبغة في ركن انبوبة cuvette (الشكل 6) بحيث لا يمكن أن ينتقل المسحوق إلى المحلول. يتم تشعيع المسحوق عند الطول الموجي λ_1 لتحفيز انطلاق الصبغة من المسام (الشكل 5). لمراقبة تحرر الصبغة عن طريق التحليل الطيفي للامتصاص قمنا بقياس امتصاصية المحلول عند طول الموجة λ_2 .

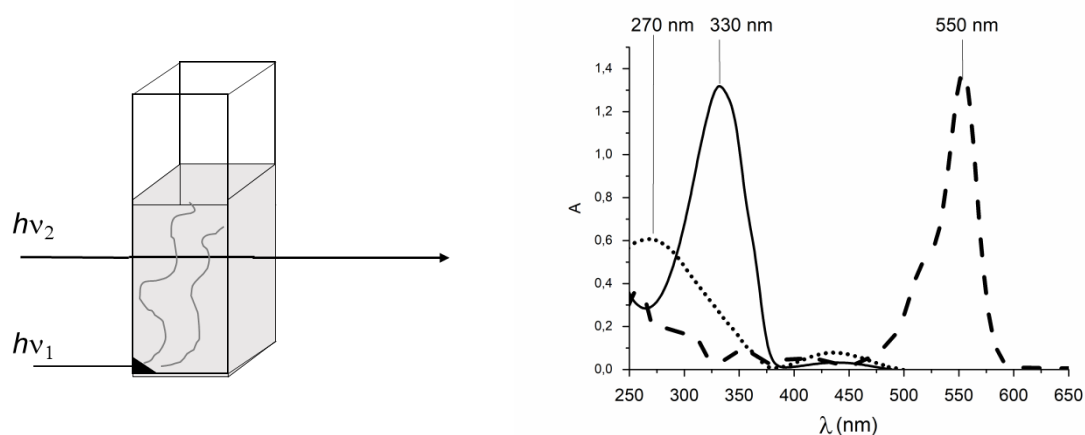


Fig. 6 – Left: experimental setup used to monitor the release of the dye; right: absorption spectra of *trans*-azobenzene (full line), *cis*-azobenzene (dotted line) and rhodamine B (dashed line).

الشكل 6 - اليسار: الإعداد التجريبي المستخدم لمراقبة إطلاق الصبغة؛ اليمين: أطياف الامتصاص لـ *trans*-azobenzene (خط مستمر)، و *cis*-azobenzene (خط منقط)، و rhodamine B (خط متقطع).

11. **Determine حدد** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Determine حدد** 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: Characterization of a block-copolymer

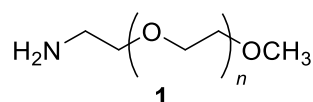
المسألة T6: توصيف بوليمر المشترك ضخ من مونوميرين مختلفين ضخمين

Block-copolymers, obtained by linking different polymers (blocks), have unique properties, such as the ability to self-assemble. In this problem, the synthesis and characterization of such a macromolecule are studied.

البوليمرات الضخمة، التي يتم الحصول عليها عن طريق ربط البوليمرات (الكبيرة) المختلفة، لها خصائص فريدة، مثل القدرة على التجمع الذاتي. في هذه المسألة تتم دراسة تركيب وتوصيف مثل هذا الجزيء الضخم.

Study of the first block

دراسة المجموعة الضخمة الأولى



In this first part, we will study the water soluble homopolymer **1** (α -methoxy- ω -aminopolyethyleneglycol).

في هذا الجزء الأول، سوف ندرس البوليمر المتجانس **1** القابل للذوبان في الماء (α -methoxy- ω -aminopolyethyleneglycol)

The ^1H NMR spectrum of **1** (DMSO- d_6 , 60 °C, 500 MHz) includes the following signals:

يشمل طيف ^1H NMR للمركب **1** (DMSO- d_6 , 60 °C, 500 MHz) الإشارات التالية:

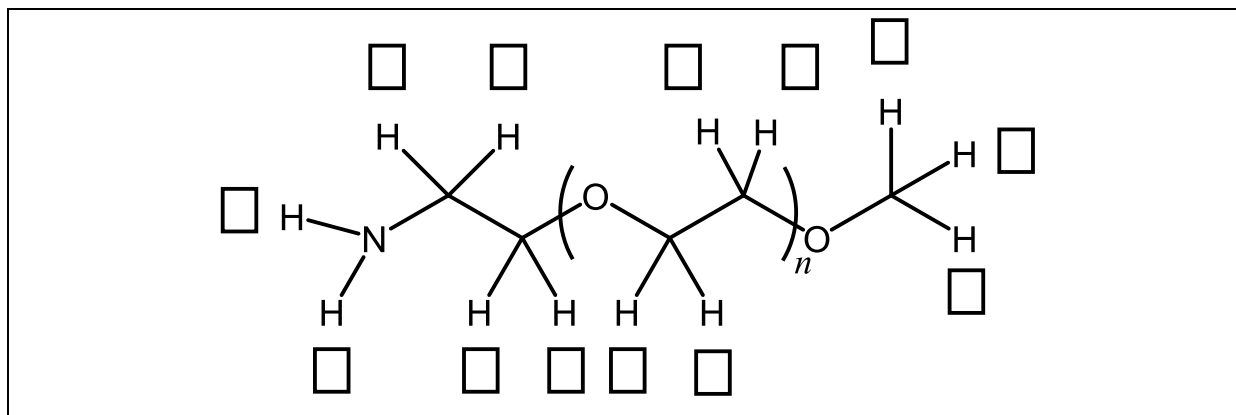
Index الدليل	δ (ppm)	Peak Area مساحة القمة
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

Table 1, *in the presence of D_2O , the signal at 2.7 ppm disappears.

الجدول 1 ، * في وجود D_2O ، تختفي الإشارة عند 2.7 ppm .

1. **Match** the ^1H NMR signals (a, b, c, d) from Table 1 with each of the corresponding protons.

طابق إشارات ^1H NMR (a, b, c, d) من الجدول 1 لكل من البروتونات المقابلة.



2. **Express** the average degree of polymerization n as a function of the area $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ of the NMR peak of the repeating unit and the area A_{OCH_3} of the NMR peak of the methyl end group. **Calculate** n .

عبر عن متوسط درجة البلمرة n كدالة للمساحة $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ من قمم NMR للوحدة المتكررة والمساحة A_{OCH_3} من قمة NMR لمجموعة الميثيل النهائية. **احسب** n .

$$n =$$

If you could not calculate n , the value $n = 100$ can be used in the rest of the problem.

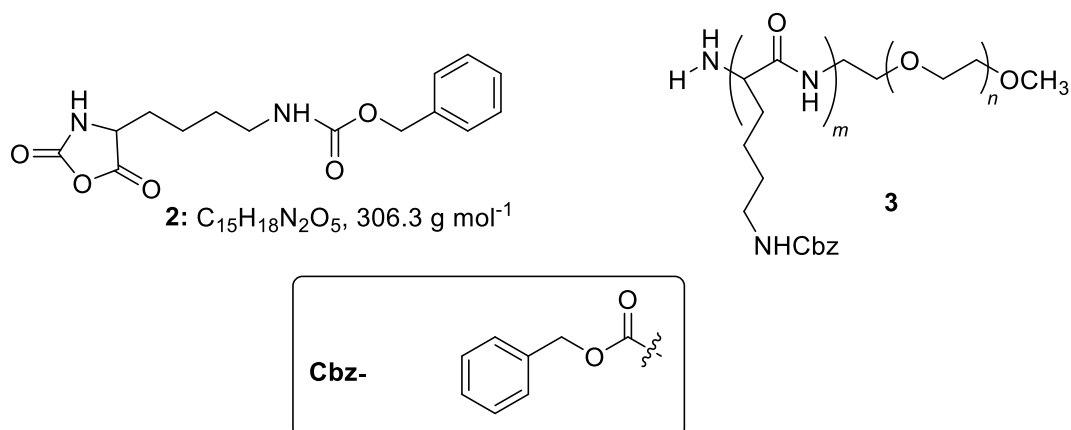
إذا تعذر عليك حساب n ، عندها يمكنك استخدام القيمة $n = 100$ في بقية المسألة.

Study of a diblock-copolymer

دراسة بوليمر المشترك الناتج من مونوميرين مختلفين ضخمين

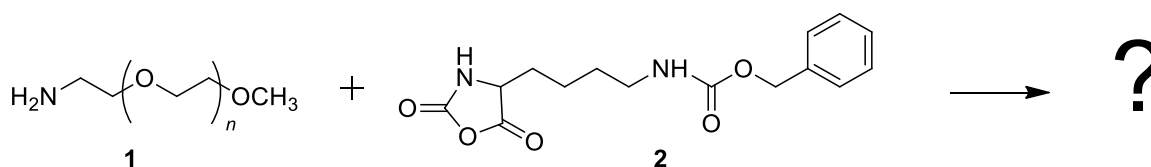
The synthesis of the second block of the copolymer is performed through the reaction of **1** with **2** (ϵ -(benzyloxycarbonyl)-lysine *N*-carboxyanhydride). This yields the block-copolymer **3**.

يتم تنفيذ التشبيد من المونومير الضخم الثاني للبوليمر المشترك وذلك من خلال تفاعل **1** مع **2** (ϵ -(benzyloxycarbonyl)-lysine *N*-carboxyanhydride). والذي يؤدي الى تكوين البوليمر المشترك الضخم **3**.



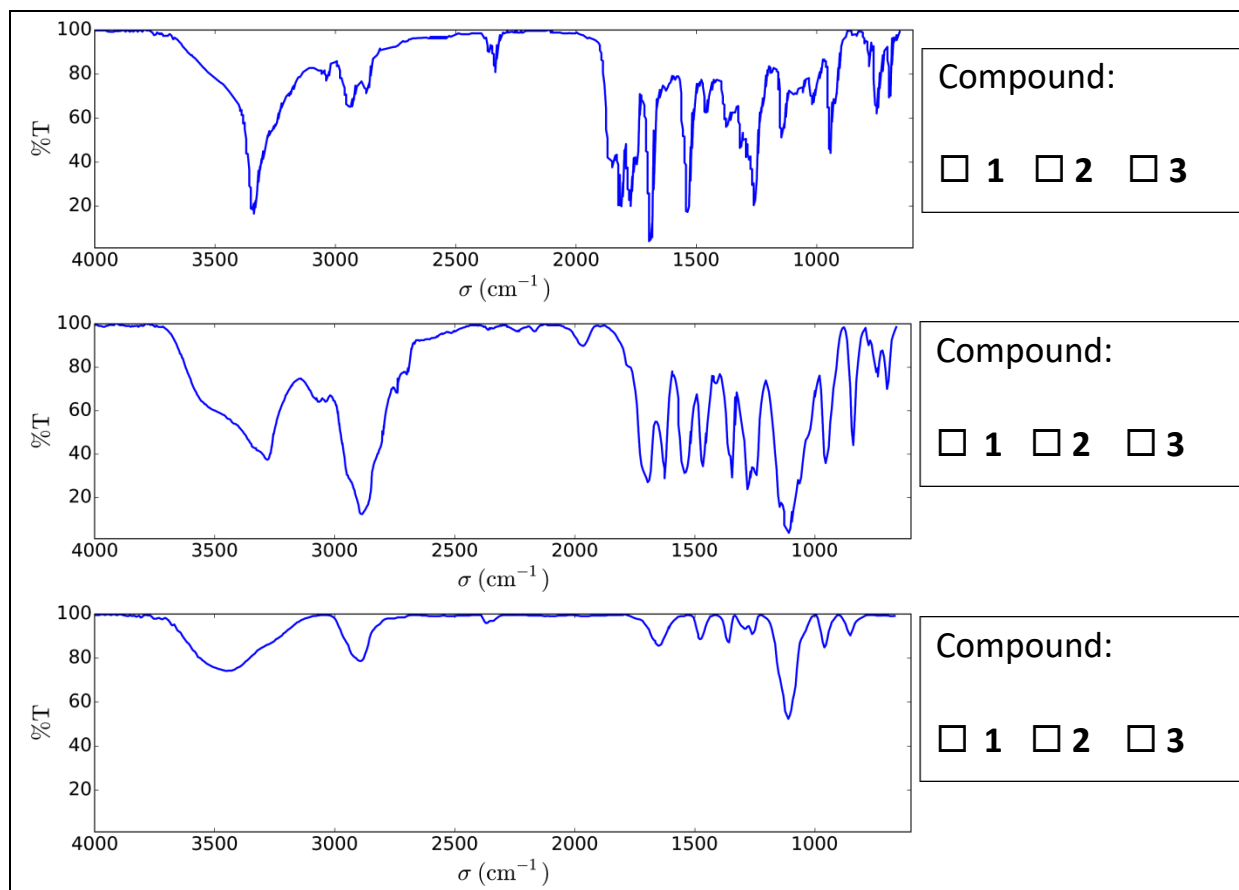
3. **Draw** the reaction intermediate that is formed in the first step of the addition of **1** to **2**. The second step of the mechanism leads to the formation of a gas molecule, **G**. **Draw** its structure.

ارسم التفاعل الوسيط الذي يتكون في الخطوة الأولى من إضافة **1** إلى **2**. الخطوة الثانية من الميكانيكية تؤدي إلى تكوين جزيء غاز ، **G**. ارسم تركيبه.



4. Infrared (IR) measurements are performed to characterize the compounds. **Match** the three IR spectra with compounds **1**, **2** and **3**.

يتم إجراء قياسات الأشعة تحت الحمراء (IR) لتوصيف المركبات. **طابق** أطياف IR الثلاثة مع المركبات **1** و **2** و **3**.



5. The ¹H NMR spectrum of copolymer **3** (in DMSO-*d*₆, at 60 °C, 500 MHz) is reported in Fig. 1. Using some or all of the NMR signals, the areas of which are reported in Table 2, **calculate** its number average molar mass M_n , considering n from question 2. For your calculations, **draw** a circle around the group(s) of atoms you used and **give** their corresponding symbol(s) (α , β ...).

يظهر طيف ¹H NMR للبوليمر المشترك **3** (في DMSO-*d*₆، عند 60 °C ، 500 MHz) في الشكل 1. باستخدام بعض أو كل إشارات NMR ، والمساحات التي سجلت في الجدول 2، **احسب** متوسط عدد الكتلة المولية M_n ، مع الأخذ في الاعتبار n من السؤال 2. بالنسبة إلى العمليات الحسابية الخاصة بك، **ارسم** دائرة حول مجموعة (مجموعات) الذرات التي استخدمتها **وأعط** الرمز (الرموز) المقابلة (α ، β ...).

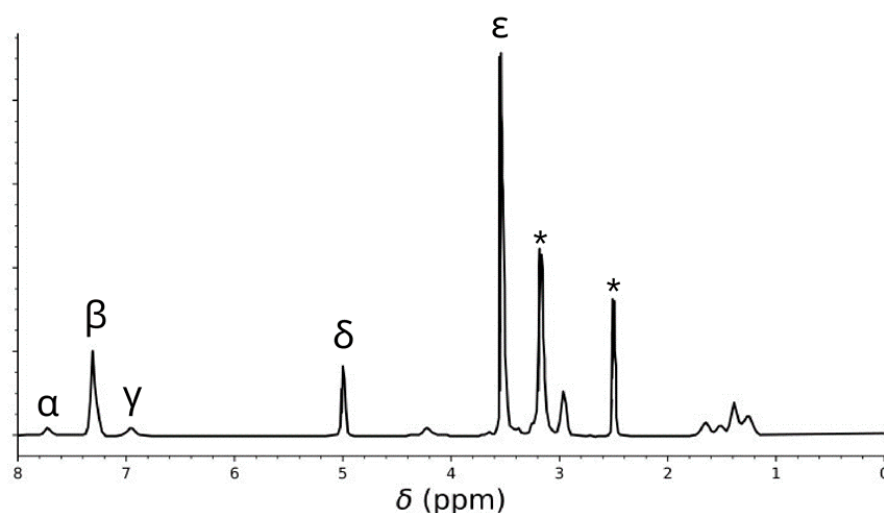
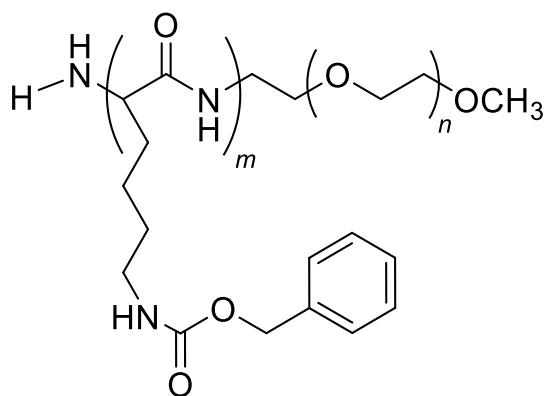


Table 2

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

Fig. 1 – signals marked with * correspond to the solvent and water.

الشكل 1 - الإشارات التي تحمل علامة * تتوافق مع المذيب والماء.



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

Provide your answer with two decimal places.

اكتب إجابتك باستخدام رقمين عشريين بعد الفاصلة

This reaction of **1** with **2** yielded the copolymers **3a** after 20 h, **3b** after 25 h and **3c** after 30 h of reaction at 40 °C. Results of size-exclusion chromatography (SEC) experiments are presented in Fig. 2.

يؤدي هذا التفاعل بين 1 و 2 الى تكوين البوليمرات المشتركة **3a** بعد 20 h ، و **3b** بعد 25 ساعة و **3c** بعد 30 h من التفاعل عند 40 °C. يتم عرض نتائج التجارب الكروماتوجرافيا باستبعاد الحجم (SEC) في الشكل 2.

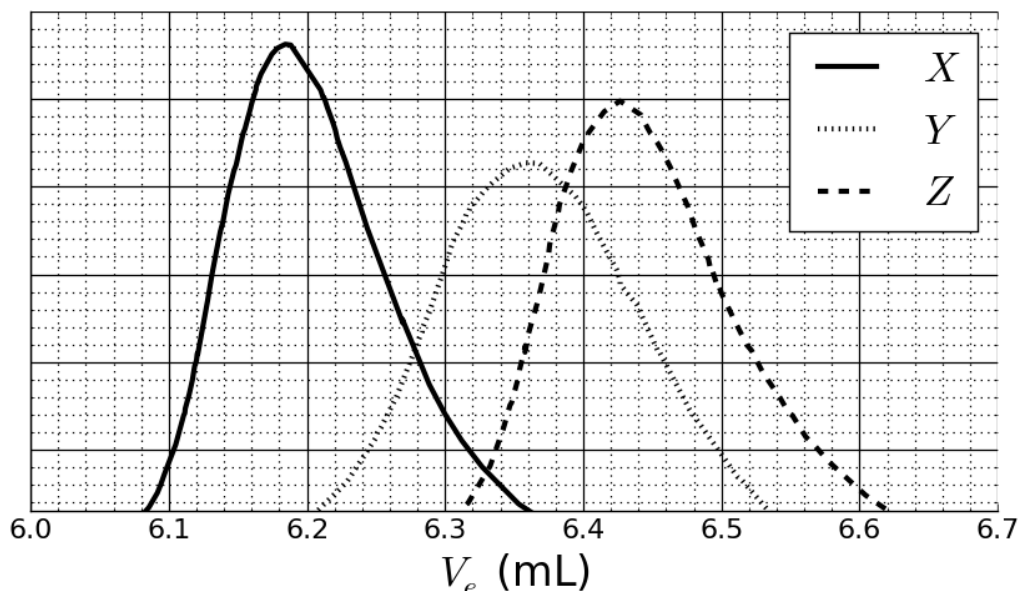


Fig. 2 – SEC chromatograms of **3a**, **3b** and **3c** as a function of the elution volume, V_e .

الشكل 2 - كروماتوجرافيا SEC من **3a** و **3b** و **3c** بدلالة حجم سائل الإزاحة، V_e .

6. **Match** the signals in Fig. 2 with the copolymers **3a**, **3b** and **3c**.

طابق الإشارات في الشكل 2 مع البوليمرات المشتركة **3a** و **3b** و **3c**.

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

In order to calibrate the chromatogram, a mixture of standard polymers of known masses (3, 30, 130, 700 and 7000 kg mol⁻¹) has been studied (Fig. 3).

من أجل تعبير الكروماتوجرام، تمت دراسة خليط من البوليمرات القياسية من الكتل المعروفة (3 ، 30 ، 130 ، 700 و 7000 kg mol⁻¹) (الشكل 3).

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

قيمة لوغاريتم الكتلة المولية تابع خطي لحجم سائل الإزاحة ، V_e .

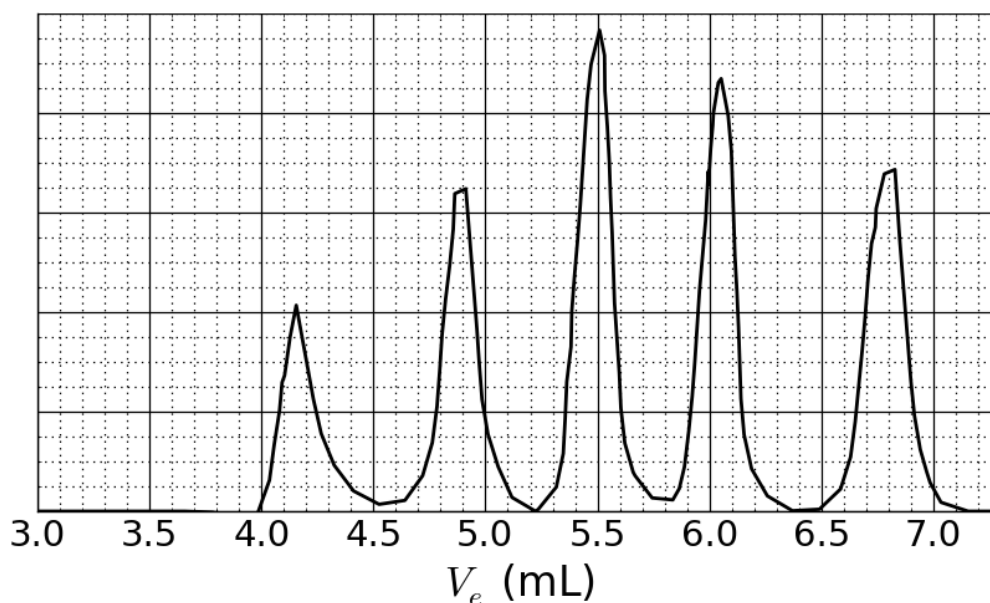


Fig. 3 – SEC chromatogram of the mixture of standards.

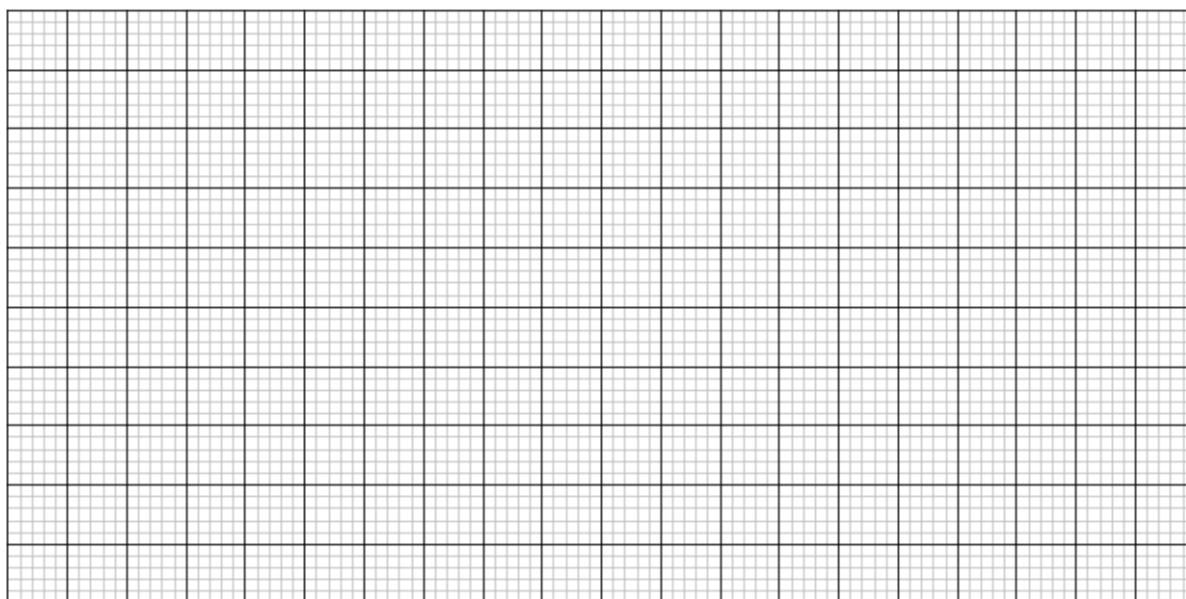
الشكل 3 - كروماتوجرافيا SEC لخليط من البوليميرات القياسية.

7. Based on the SEC curves in Fig. 2 and 3, **determine** V_e of the polymer that corresponds to curve X and use it to **estimate** the degree of polymerization m of its second block. **Detail** your calculation; you may use a calculator or plot a graph.

استناداً إلى منحنيات SEC في الشكل 2 و 3 ، **حدد** V_e للبوليمر الذي يتوافق مع المنحنى X واستخدمه **لتقدير** درجة البلمرة m من مجموعاته الضخمة الثانية. وضح حساباتك بالتفصيل. يمكنك استخدام آلة حاسبة أو رسم مخطط بياني.

$V_e =$

mL



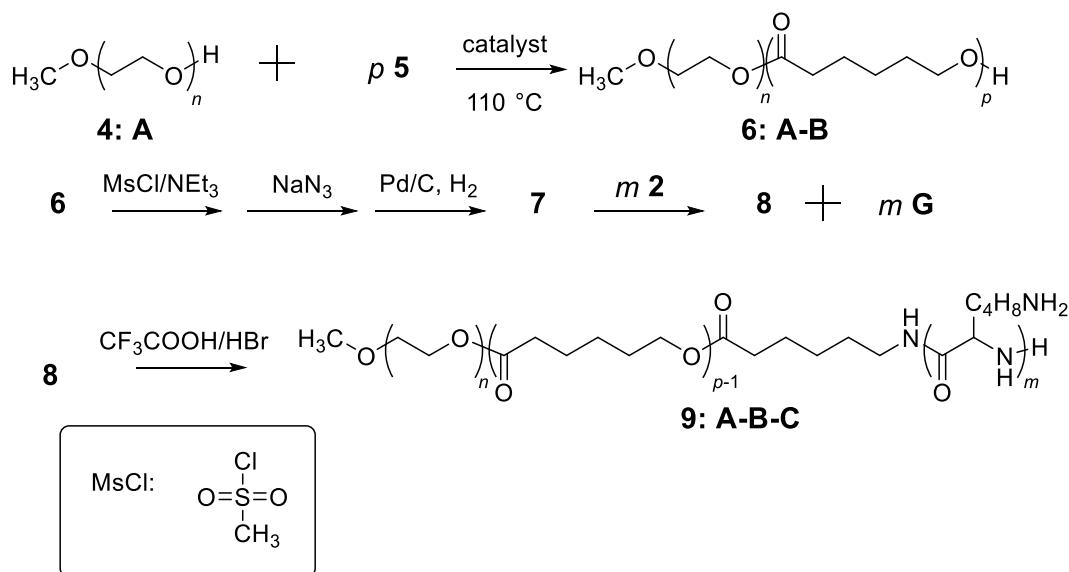
$$m =$$

Triblock copolymer synthesis

تشبيد بوليمر المشترك الناتج من ثلاث مونوميرات مختلفة ضخمة

For biological applications, involving the formation of micelles, a triblock copolymer **9** can be synthesized through the introduction of a middle block, **B**, using monomer **5**.

للتطبيقات البيولوجية، والتي تتضمن تكوين micelles، يمكن تصنيع بوليمر المشترك الناتج من ثلاث مونوميرات مختلفة ضخمة **9** من خلال إدخال مجموعة في الوسط، **B**، باستخدام المونومر **5**.



8. **Draw** the structures of **5**, **7** and **8**.

ارسم تراكيب **5** و **7** و **8**.

5 (no other products than **6:A-B** are obtained)

(لا يتم الحصول على نواتج أخرى غير **6:A-B**)

7 (a gas is formed in the final step)

(يتكون الغاز في الخطوة الأخيرة)

8

9. Amphiphilic block copolymers, such as **9: A-B-C**, can be used for medical applications, as they self-assemble into micelles in water (pH = 7), which can be used as drug carriers. **Assign** each block of the copolymer to a property. **Draw** a scheme of the micelle with only 4 polymer chains.

يمكن استخدام البوليمرات الضخمة المكونة من أجزاء محبة للماء وأجزاء كارهة للماء، مثل **9: A-B-C**، والتي تستخدم في التطبيقات الطبية، والتي تتجمع ذاتياً في micelles في الماء (pH = 7)، ويمكن استخدامها كناقلات للعقاقير. **أشير** إلى كل بوليمر ضخمة من البوليمرات المشتركة وذلك كل حسب خاصيته. ارسم مخططاً لـ micelle مع 4 سلاسل بوليمر فقط.

	<u>كاره للماء</u>	<u>محب للماء</u>	
A:	<input type="checkbox"/> hydrophobic	<input type="checkbox"/> hydrophilic	
B:	<input type="checkbox"/> hydrophobic	<input type="checkbox"/> hydrophilic	
C:	<input type="checkbox"/> hydrophobic	<input type="checkbox"/> hydrophilic	

A

B

C

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

Problem T7: Ring motion in a [2]catenane

المسألة T7: حركة الحلقة في الـ [2]catenane

In 2016, the Nobel Prize in Chemistry was awarded to J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart and B. L. Feringa "for the design and synthesis of molecular machines". An example of these is [2]catenane, a molecule consisting of two interlocked rings. In this system, one macrocycle contains a single phenanthroline (bidentate) ligand and the second contains two ligands: a phenanthroline and a terpyridine (tridentate) ligand. A copper ion is coordinated by one ligand from each macrocycle. Depending on the oxidation state of the copper (+I or +II), two configurations are obtained (Fig. 1).

في عام 2016 م، مُنحت جائزة نوبل في الكيمياء إلى ج.ب. سوفاج، والسيد ج. ف. ستودارت والسيد ب. ل. فيرينج "لتصميم وتوليف الآلات الجزيئية" كمثال لها الـ [2]catenane، جزيء يتكون من حلقتين متشابكتين. في هذا النظام، تحتوي حلقة ماكروية (macrocycle) على متصلة مفردة phenanthroline (ثنائية السن) والثانية على متصلتين: phenanthroline و terpyridine (ثلاثية السن). أيون النحاس يرتبط تناسقياً بمتصلة واحدة من كل متصلة ماكروية. اعتماداً على حالة الأكسدة للنحاس (+I أو +II)، تم الحصول على اثنتين من الصيغ الهيئية.

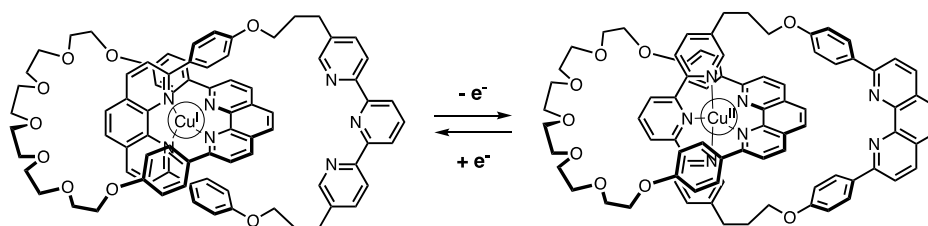
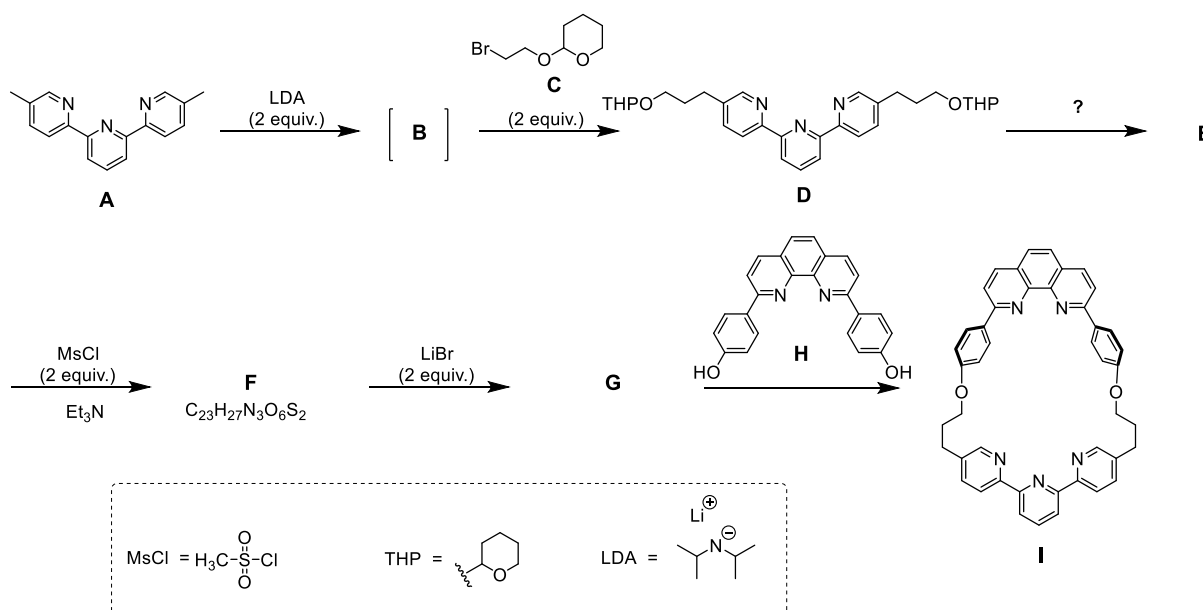


Fig. 1 – Multi-stability of a ring in a [2]catenane.

الشكل. 1 – تعدد – الاستقرار في حلقة [2]catenane

The synthesis of the macrocycle is the following:

تشبيد الحلقة الماكروية كالتالي :



1. **Draw** the structure of **B**.

ارسم الصيغة البنائية لـ **B**

B

2. **Draw** the structures of **E**, **F** and **G**.

ارسم الصيغة البنائية لـ **E** و **F** و **G**.

E

F

G

3. Out of the following the reaction conditions, **choose** which one(s) can produce **E** from **D**:

بحسب التالي من ظروف التفاعلات، **اختر** أي خيار (خيارات) يمكن أن تنتج **E** من **D**:

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

4. In the synthetic strategy, MsCl is used to obtain:

في الاستراتيجية الصناعية، يستخدم MsCl للحصول على:

- ☐ a leaving group مجموعة مغادرة
☐ a protecting group مجموعة حماية
☐ a deactivating group مجموعة تثبيط
☐ a directing group مجموعة توجيه

5. **G** is obtained by the reaction between **F** and LiBr in acetone. This reaction is:

يمكن الحصول على **G** من التفاعل بين **F** و LiBr في الأسيتون. هذا التفاعل هو:

- ☐ electrophilic aromatic substitution استبدال إلكتروفيلي أروماتي
☐ nucleophilic aromatic substitution استبدال نيكلو فيلي أروماتي
☐ S_N1
☐ S_N2

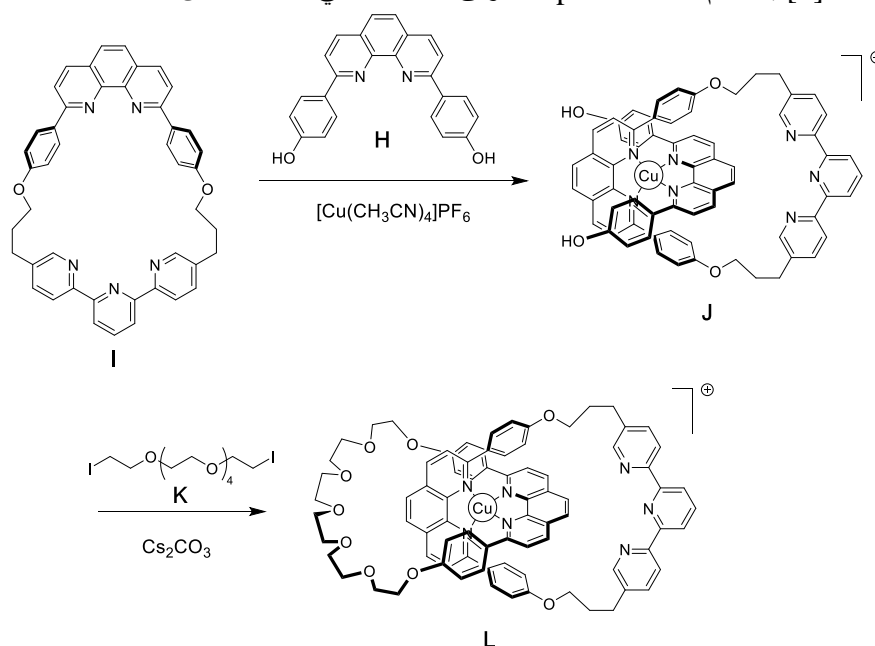
6. **Draw** the transition state of the rate-determining step of the reaction **F** → **G**, showing the 3D geometry. Depict only one reaction center. The main carbon chain can be represented as an R group.

ارسم الحالة الانتقالية لخطوة تحديد معدل التفاعل **F** → **G** والتي تبين الشكل الهندسي ثلاثي الأبعاد. مثل فقط مركز تفاعل واحد. يمكن تمثيل سلسلة الكربون الرئيسية بالمجموعة **R**.

Transition state: الحالة الانتقالية

The synthesis of [2]catenane **L** uses the template effect of a copper complex:

تشييد الـ [2]catenane **L** يستخدم template effect وفق التفاعل التالي لمعقد النحاس:



7. **Write** the full electronic configuration of Cu(0) in its ground state. Give the oxidation state of Cu in complex **J** and write the electronic configuration of Cu in the free ion corresponding to **J**.

اكتب التركيب الإلكتروني الكامل لـ Cu(0) في حالته الأرضية. أكتب حالة الأكسدة لـ Cu في المعقد **J** و اكتب التركيب الإلكتروني لـ Cu في الأيون الحر المقابل لـ **J**.

Electronic configuration of Cu(0):

Oxidation state of Cu in **J**:

Electronic configuration of Cu in **J**:

8. **Select** the geometry of the copper ion in **L**. Assuming an ideal geometry of the ligands around the copper center, **draw** the electronic levels of the d orbitals subject to the crystal field. **Fill** the orbital diagram. **Give** the maximum value of the spin (*S*) for this complex.

اختر الشكل الهندسي لأيون النحاس في **L**. بافتراض وجود شكل هندسي مثالي للمتصلات حول المركز النحاسي. **ارسم** المستويات الإلكترونية للمدارات d في المجال البلوري. **املأ** مخطط المدارات. **أعط** أعلى قيمة للدوران (*S*) لهذا المعقد.

The geometry of Cu in **L** is:

- ☐ Octahedral ثماني السطوح
☐ Tetrahedral رباعي الأسطح
☐ Square planar مربع مستوي
☐ Trigonal bipyramid هرم ثلاثي مضاعف

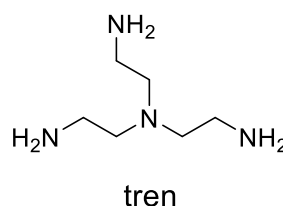
Splitting and filling of d orbitals: d تقسيم وملء المدارات

$$S =$$

9. Out of the following compounds, **choose** the one(s) that can remove the copper ion in **L** to obtain the free [2]catenane:

من المركبات التالية، **اختر** مركب أو أكثر الذي يستطيع إزالة أيون النحاس من **L** للحصول على [2]catenane الحر.

- ☐ CH₃CN
☐ NH₄PF₆
☐ KCN
☐ tren



In [2]catenane **L**, the copper ion can exist in two oxidation states (+I) or (+II), and each of them exhibits a different coordination sphere (tetra- or penta-coordinated, respectively).

في [2]catenane **L**، يمكن أن يتواجد أيون النحاس في حالتين أكسدة (+I) أو (+II)، وكل واحدة منهما تُظهر مجال تنسيق مختلف (رباعي – خماسي – تناسقي، على التوالي)

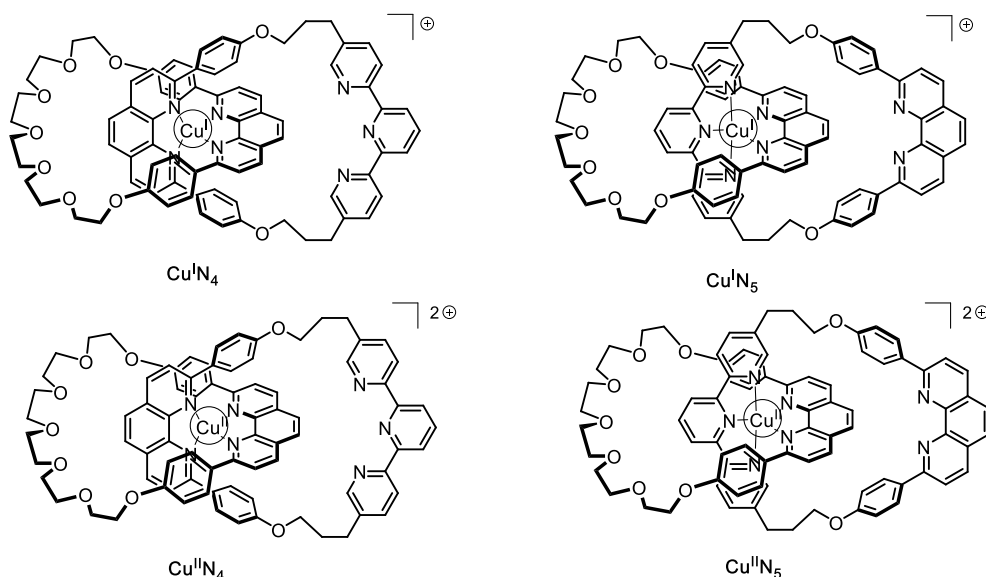


Fig. 2 – [2]catenane **L** states

The stability of Cu(I) complexes can be inferred by comparing their electronic structures to that of a noble gas.

ثبات معقدات Cu(I) يمكن الاستدلال عليه من خلال مقارنة تراكيبه الإلكترونية بتركيب غاز نبيل.

10. **Fill** in the blanks with a number or a tick:

إملاء الفراغات برقم أو علامة

The $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ complex has ... electrons in the coordination sphere of the metal.


معقد الـ $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ له إلكترونات في مجال تناسق المعدن.


The $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ complex has ... electrons in the coordination sphere of the metal.

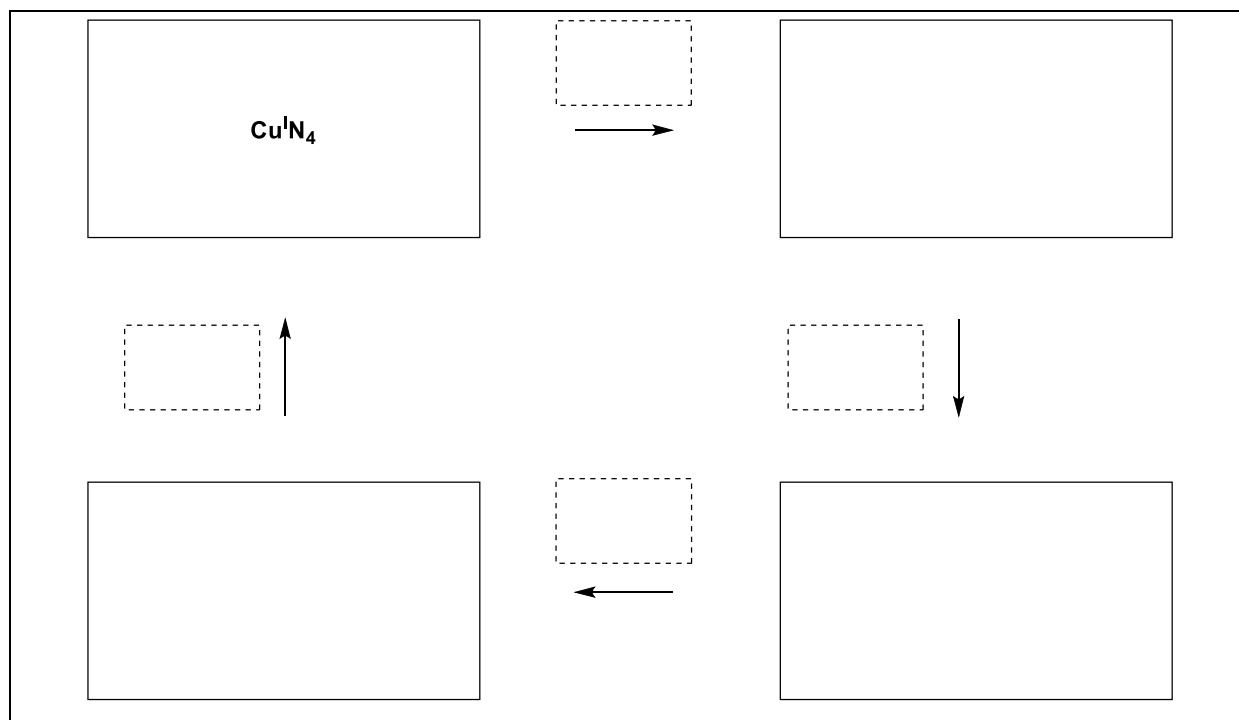
معقد الـ $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ له إلكترونات في مجال تناسق المعدن.

The $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ complex is ☐ more / ☐ less stable than the $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ complex.

معقد الـ $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ ☐ أكثر \ ☐ أقل استقرار من معقد الـ $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$

11. In the solid boxes with the designation of the involved complexes in Fig. 2 and **complete** the sequence to achieve electrochemical control of the system using the following notation for the dashed boxes:  (rotation); $+e^-$; $-e^-$.

أكمل التسلسل لتحقيق التحكم الكهروكيميائي للنظام في المربعات التالية مع تحديد المعقدات المعنية في كل مربع في الشكل 2. وذلك بوضع الرموز التالية في المربعات المتقطعة:  (دوران)؛ $+e^-$ ؛ $-e^-$.



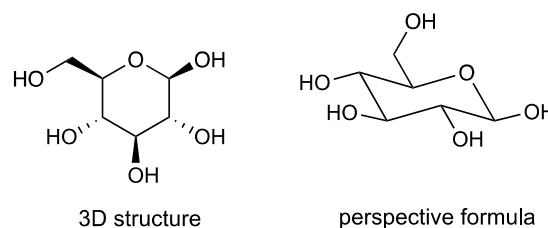
Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
T8 6%	Points	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Score																

Problem T8: Identification and synthesis of inositols

المسألة T8: تحديد وتشبيد الـ inositols

In this problem, we define “3D structure” and “perspective formula” as indicated for β -glucose in the following figure.

في هذا السؤال، نحن نعرّف "التركيب ثلاثي الأبعاد" و "الصيغة المنظرة" كما هو مبين لـ β -glucose في الشكل التالي:



Inositols are cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexols. Some of these 6-membered carbocycles, in particular *myo*-inositol, are involved in a number of biological processes.

الـ Inositols هو cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexols. بعض هذه المركبات الكربونية سداسية الحلقة تشارك في عدد من العمليات الحيوية.

Structure of *myo*-inositol

الصيغة البنائية للـ *myo*-inositol

1. **Draw** the structural formula of inositols, without stereochemical details.

ارسم الصيغة البنائية للـ inositols، بدون توضيح الكيمياء الفراغية.

This family of molecules contains 9 different stereoisomers, including enantiomers.

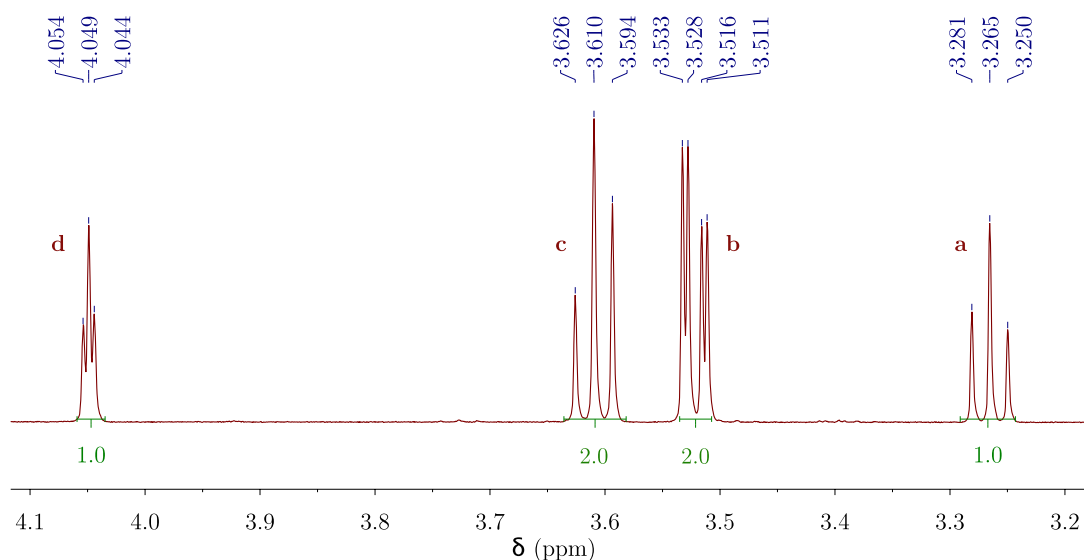
هذه العائلة من الجزيئات تحتوي على 9 متماكبات فراغية مختلفة، بما فيها المتماكبات الضوئية.

2. **Draw** all 3D structures of the stereoisomers that are optically active.

ارسم كل الصيغ ثلاثية الأبعاد للمتماكبات الفراغية التي لها نشاط ضوئي.

The structure of a specific inositol, called *myo*-inositol, is studied here. Only one of its chair conformers is predominant and its structure can be deduced from its ^1H NMR spectrum. The spectrum below was obtained at 600 MHz in D_2O . No other signal from that compound was observed in the spectrum. The integration is indicated on the spectrum below each signal.

الصيغة البنائية للـ inositol المحدد، المسمى *myo*-inositol، ستتم دراسته هنا. فقط واحد من هيئة الكرسي هو الغالب و صيغته البنائية يمكن استنتاجها من طيف ^1H NMR. تم الحصول على الطيف أدناه عند 600 MHz في D_2O . لم يلاحظ أي إشارة أخرى من هذا المركب في الطيف. التكامل الذي يظهر في الطيف موضح تحت كل إشارة.



3. **Give** the molecular formula of the predominant compound derived from *myo*-inositol in this sample that is consistent with the number of protons observed in the ^1H NMR spectrum.

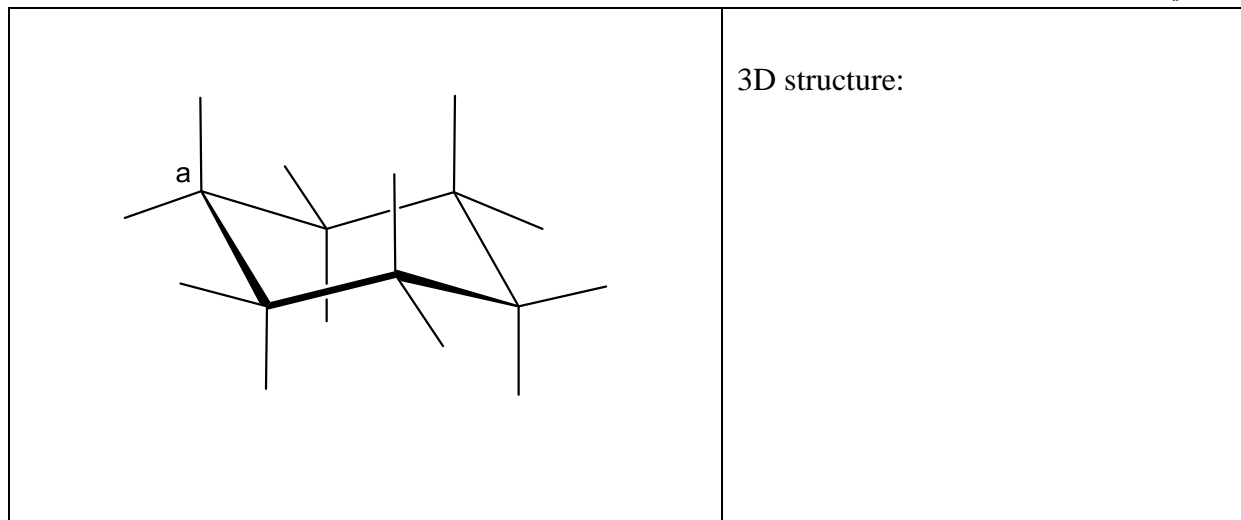
أعط الصيغة الجزيئية للمركب السائد المشتق من *myo*-inositol في هذه العينة الذي يتوافق مع عدد البروتونات التي لوحظت في طيف ^1H NMR

4. Based on the number and integrations of the proton signals, **give** the number of symmetry plane(s) that exist(s) in this molecule.

اعتماداً على عدد وتكاملات اشارات البروتونات، أعط عدد مستوى (مستويات) التماثل الموجودة في الجزيء.

5. **Complete** the following perspective drawing of the most stable conformation of *myo*-inositol. Then **label** each hydrogen with the corresponding letter (**a**, **b**, **c** or **d**) according to the NMR spectrum above. Proton **a** must be on carbon **a** on the following representation. **Draw** its 3D structure.

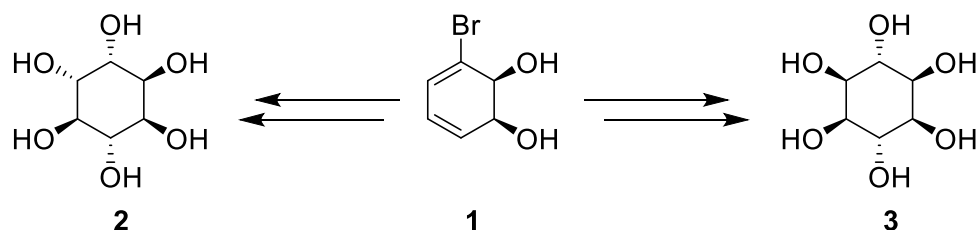
أكمل الرسم التالي من الصور الهيئية الأكثر استقرارا من *myo*-inositol. ثم علم على كل ذرة هيدروجين بالعلامات (a ، b ، c و d) وفقا لطيف NMR السابق. البروتون a يجب أن يكون على الكربون a في التمثيل التالي. ارسم تركيبها الثلاثي الأبعاد.



تشبيد الـ inositols

For medicinal applications, it is useful to synthesize some inositol phosphates on a large scale. We will study the synthesis of inositol **2** from bromodiol **1**.

للتطبيقات الطبية، من المفيد تشبيد بعض فوسفات الـ inositol على نطاق واسع. سوف ندرس تشبيد inositol **2** من bromodiol **1**.



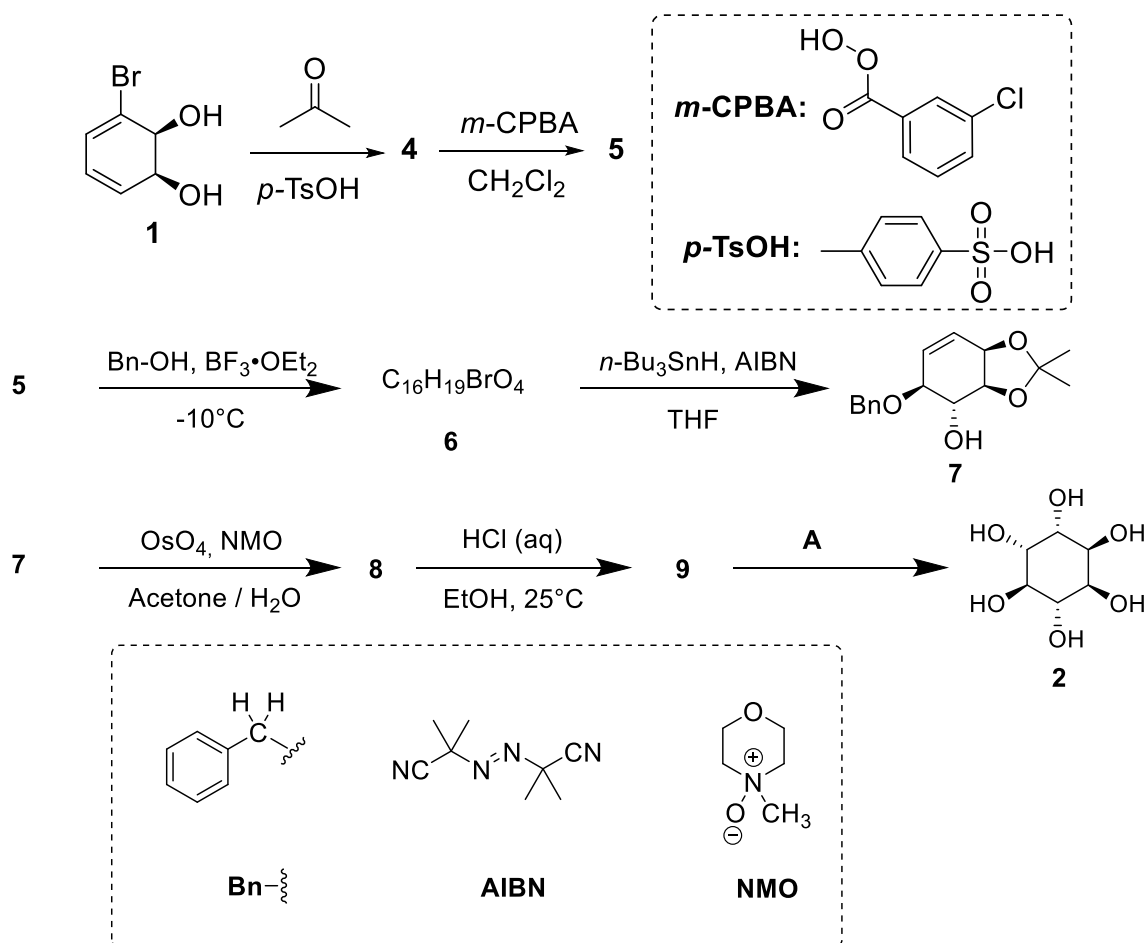
6. Choose the correct structural relationship(s) between **2** and **3**.

اختر العلاقة (العلاقات) البنائية الصحيحة بين **2** و **3**.

- | |
|--|
| <input type="checkbox"/> enantiomers
<input type="checkbox"/> epimers
<input type="checkbox"/> diastereomers
<input type="checkbox"/> atropoisomers |
|--|

Inositol **2** can be obtained from compound **1** in 7 steps.

يمكن الحصول على Inositol **2** من المركب **1** في 7 خطوات



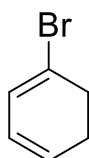
7. **Draw** the 3D structure of **4**.

ارسم التركيب ثلاثي الأبعاد لـ 4

4

8. The reaction leading to **5** occurs on the double bond with the highest electron density. Consider below the structure of 1-bromo-1,3-cyclohexadiene, which is a substructure of **4**. **Circle** the double bond with the highest electron density. On separate structures, **represent** all the electronic effects due to the bromine.

يحدث التفاعل المؤدي إلى **5** على الرابطة المزدوجة ذات أعلى كثافة إلكترونية. انظر أدناه تركيب 1-bromo-1,3-cyclohexadiene ، الذي هو عبارة عن تركيب مشتق من **4**. **ضع دائرة** حول الرابطة المزدوجة الأعلى كثافة إلكترونية. في تركيبين منفصلين **مثل** جميع التأثيرات الإلكترونية بسبب البروم.



9. **Draw** the 3D structure of the major diastereomer **5**.

ارسم التركيب ثلاثي الأبعاد للمتماكب غير الضوئي الرئيسي **5**.

5

10. **Give** the total number of stereoisomers of **5** possibly obtained by this synthesis, starting from enantiopure compound **1**.

أعط العدد الكلي للمتماكبات الفراغية من **5** التي يمكن الحصول عليها من هذا التشبيد، مبتدءاً من أحد المتماكبات الضوئية النقية للمركب **1**.

11. For the step **5** \rightarrow **6**, another product with the same molecular formula, denoted **6'**, can be produced. **Draw** the 3D structures of **6** and **6'**.

للخطوة من **5** \leftarrow **6**، ناتج آخر بنفس الصيغة الجزيئية، يرمز له بـ **6'**، يمكن أن ينتج. ارسم التركيب ثلاثي الأبعاد لـ **6** و **6'**.

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

12. **Draw** the 3D structures of major diastereomers **8** and **9**.

ارسم التركيب ثلاثي الأبعاد للمتماكبات غير الضوئية الرئيسية **8** و **9**

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

13. **Select** the right set(s) of conditions **A** to obtain **2**.

اختر المجموعة (المجموعات) الصحيحة **A** للحصول على **2**.

- | |
|--|
| <input type="checkbox"/> H_2 , Pd/C
<input type="checkbox"/> K_2CO_3 , HF
<input type="checkbox"/> HCOOH, H_2O
<input type="checkbox"/> $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ |
|--|

14. If the bromine is not present in compound **1**, in addition to **2**, another stereoisomer would be obtained. Considering that the stereoselectivity of the reactions that take place in the synthesis remains unchanged and that the following steps involve the same number of equivalents as for **2**, **draw** the 3D structure of this stereoisomer and **give** its relationship with **2**.

إذا كان البروم غير موجود في المركب **1**، سيتم الحصول على متماكب فراغي آخر بالإضافة إلى **2**. على فرض أن الإنتقائية الفراغية للتفاعلات التي تحدث في التشبيد تظل كما هي وأن الخطوات التالية تبقى بنفس عدد المكافئات كما في **2**، **ارسم** التركيب ثلاثي الأبعاد لهذا المتماكب الفراغي و**وضح** علاقته مع **2**.

- ☐ enantiomers
☐ epimers
☐ diastereoisomers
☐ atropoisomers

15. During the synthesis of **2** from **1**, **choose** the removal step(s) of protecting or directing groups.

أثناء تشبيد **2** من **1**، **اختر** خطوة (خطوات) المعنية بإزالة مجموعات الحماية أو التوجيه.

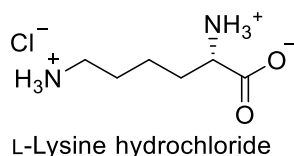
- ☐ **1** → **4**
☐ **4** → **5**
☐ **5** → **6**
☐ **6** → **7**
☐ **7** → **8**
☐ **8** → **9**
☐ **9** → **2**

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

Problem T9: Synthesis of levobupivacaine**المسألة T9: تشييد الـ levobupivacaine****Part I.****القسم الأول**

The local anesthetic bupivacaine (marketed as Marcaine) is on the World Health Organization List of Essential Medicines. Although the drug is currently used as a racemic mixture, it was demonstrated that one enantiomer of bupivacaine, levobupivacaine, is less cardiotoxic and, therefore, safer than the racemate. Levobupivacaine can be synthesized from the natural amino acid L-lysine.

المخدر الموضعي bupivacaine (يتم تسويقه باسم المارسين Marcaine) مدرج في قائمة منظمة الصحة العالمية للأدوية الأساسية. على الرغم من أن هذا الدواء يستخدم حاليًا كخليط راسيمي، فقد ثبت أن أحد المتماكبات الضوئية للـ bupivacaine، وهو levobupivacaine، أقل سمية على القلب، وبالتالي أكثر أمانًا من المركب المناظر له. يمكن تشييد Levobupivacaine من الأحماض الأمينية الطبيعية L-lysine.



1. **Assign** the absolute configuration of the stereogenic center in L-lysine hydrochloride and **justify** your answer by classifying the substituents in order of their priority.

عين الصيغة الهيئية المطلقة لمركز التناظر الفراغي في L-lysine hydrochloride **ووضح سبب** إجابتك بتصنيف المستبدلات بالترتيب حسب أولويتها.

Configuration:	Priority 1 > 2 > 3 > 4:
<input type="checkbox"/> R	
<input type="checkbox"/> S	

2. The prefix L in L-lysine refers to relative configuration. **Choose** all correct statements:

البادئة L في L-lysine تشير إلى الصيغة الهيئية. **اختر** جميع العبارات الصحيحة.

- ☐ All natural L-amino acids are levorotatory.
جميع الأحماض الأمينية الطبيعية L تدور باتجاه اليسار
- ☐ Natural L-amino acids can be levorotatory or dextrorotatory.
الأحماض الأمينية الطبيعية L يمكن أن تدور باتجاه اليسار أو اليمين
- ☐ All natural L-amino acids are (S).
جميع الأحماض الأمينية الطبيعية L هي (S)
- ☐ All natural L-amino acids are (R).
جميع الأحماض الأمينية الطبيعية L هي (R)

Often, we want only one of the amino groups in L-lysine to react. A Cu^{2+} salt with excess aqueous hydroxide can selectively mask the reactivity of one of the amino groups. After the complex is formed, only the non-complexed NH_2 group is available to react.

في كثير من الأحيان، نريد واحدة فقط من المجموعات الأمينية في L-lysine للتفاعل. ملح Cu^{2+} الموجود مع فائض من هيدروكسيد مائي يعمل على وقاية انتقائية لفاعلية واحد من مجموعات الأمين. بعد تكون المعقد، فقط مجموعة NH_2 غير المرتبطة تكون متاحة للتفاعل.

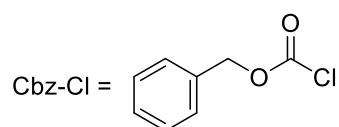
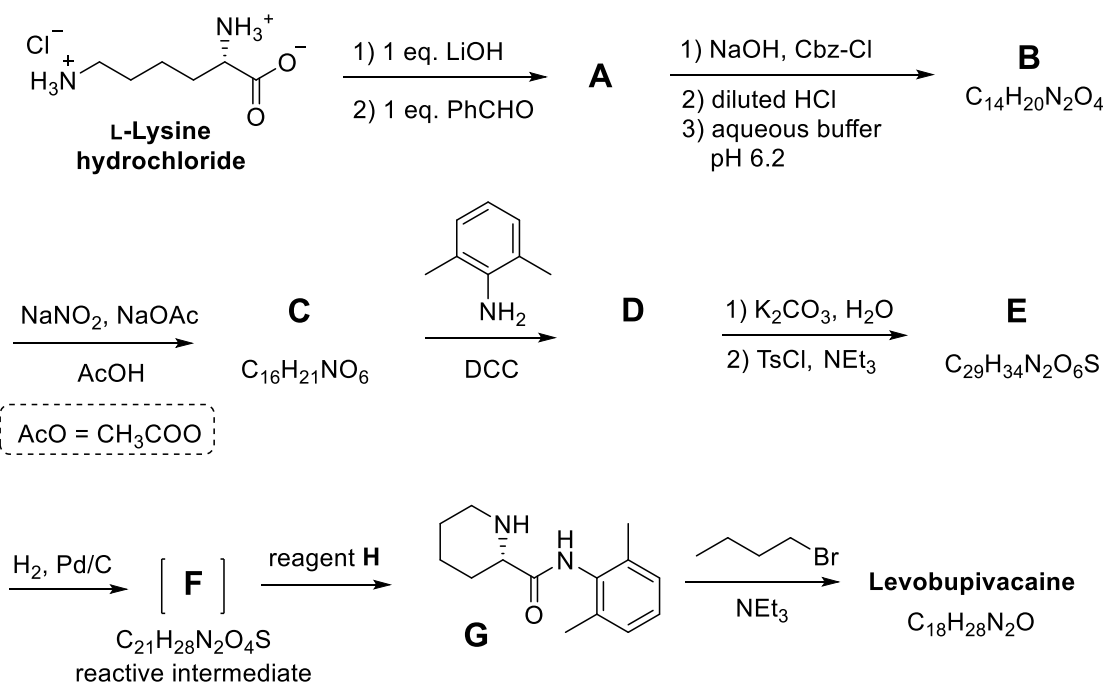
3. Considering that L-lysine acts as a bidentate ligand and that two L-lysines coordinate to one Cu^{2+} ion in the presence of aqueous hydroxide, **draw** the structure of the intermediate complex.

اعتبر ان L-lysine يعمل كمتصلة ثنائية السن bidentate وجزيئين من L-lysine ترتبط مع أيون واحد Cu^{2+} في هيدروكسيد مائي، ارسم الصيغة البنائية للمعقد الوسيط.

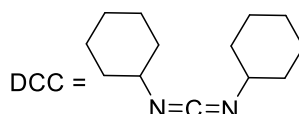
Complex

Fortunately, in the synthesis of levobupivacaine shown below, the same amino group reacts even without Cu^{2+} salt.

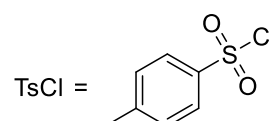
لحسن الحظ، في تشييد الـ levobupivacaine الموضح بالأسفل، نفس مجموعة الأمين تتفاعل حتى في عدم وجود ملح Cu^{2+} .



(benzyloxycarbonyl chloride)



(N,N'-dicyclohexylcarbodiimide)



(p-toluenesulfonyl chloride)

From this point on, you can use the abbreviations proposed in the scheme above.

من هذه النقطة، يمكنك استخدام الاختصارات المقترحة في المخطط أعلاه.

4. **Draw** the structure of compound **A**, including the appropriate stereochemistry.

ارسم الصيغة البنائية للمركب **A**، موضحاً التركيب الفراغي المناسب.

A

5. Transformation of L-lysine into **A** is (**choose** proper answer(s)):

تحويل L-lysine إلى **A** هو (اختر الإجابة (الإجابات) الصحيحة)

- ☐ an enantioselective reaction. تفاعل انتقائي ضوئي
☐ an enantiospecific reaction. تفاعل ضوئي محدد
☐ a regioselective reaction. تفاعل انتقائي موضعي

6. **Draw** the structures of compounds **B–F**, including the appropriate stereochemistry.

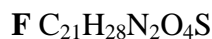
ارسم الصيغة البنائية للمركبات **F–B**، موضحاً التركيب الفراغي المناسب.

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

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

D

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



7. What is the role of DCC in the transformation $\text{C} \rightarrow \text{D}$?

ما هو دور DCC في التحول $\text{C} \leftarrow \text{D}$ ؟

- ☐ Protecting group for the amino group.
مجموعة حماية للمجموعة الأمينية.
- ☐ Protecting group for the hydroxy group.
مجموعة حماية لمجموعة الهيدروكسيل.
- ☐ Activating agent for the amide bond formation.
عامل منشط لتشكيل رابطة أميد.

8. TsCl is used in the synthesis to enable:

يستخدم TsCl في التشييد لتمكين:

- ☐ Nucleophilic substitution of an amino group.
الاستبدال النيوكليوفيلي لمجموعة الأمين
- ☐ Electrophilic substitution of an amino group.
الاستبدال الإلكتروليفي لمجموعة الأمين
- ☐ Nucleophilic substitution of a hydroxy group.
الاستبدال النيوكليوفيلي لمجموعة الهيدروكسيل
- ☐ Electrophilic substitution of a hydroxy group.
الاستبدال الإلكتروليفي لمجموعة الهيدروكسيل

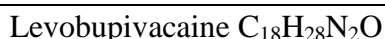
9. **Mark** all possible reagents which could be used as reagent **H**:

ضع علامة على جميع المتفاعلات الممكنة التي تستخدم للتفاعل مع **H**:

- | | |
|--|--|
| <input type="checkbox"/> diluted HCl | <input type="checkbox"/> Zn/HCl |
| <input type="checkbox"/> K_2CO_3 | <input type="checkbox"/> H_2SO_4 |
| <input type="checkbox"/> diluted KMnO_4 | <input type="checkbox"/> diluted NaOH |
| <input type="checkbox"/> SOCl_2 | <input type="checkbox"/> PCl_5 |

10. **Draw** the structure of levobupivacaine, including the appropriate stereochemistry.

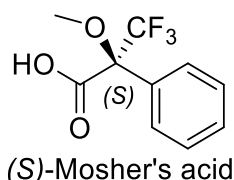
ارسم الصيغة البنائية لـ levobupivacaine، موضحاً التركيب الفراغي المناسب.



Part II. الجزء الثاني

The synthesis of levobupivacaine requires the use of enantiomerically pure L-lysine. A common method to confirm the enantiomeric purity of aminoacids is their transformation into amides using Mosher's acid (see the structure of the (S) isomer below).

يتطلب تشييد الـ levobupivacaine استخدام الـ L-lysine النقي ضوئياً. هناك طريقة شائعة لتأكيد نقاوة المتماكبات الضوئية للأحماض الأمينية وهي تحويلها إلى أميدات باستخدام حمض موشر (Mosher's acid) (انظر إلى الصيغة البنائية للمتماكب (S) أدناه).



11. **Draw** the structure of the amide formed when the α -amino group of L-lysine is derivatized with (S)-Mosher's acid. Clearly show the stereochemistry of each chiral center.

ارسم الصيغة البنائية للأميد المتكون عندما تشتق مجموعة α -amino من L-lysine بواسطة حمض (S)-Mosher's. بين بوضوح التركيب الفراغي لكل مركز كيرالي.

12. **How many products** will be formed from racemic lysine and (S)-Mosher's acid (consider that only the α -amino group of lysine is derivatized)?

كم عدد النواتج التي تتكون من المحلول الراسيمي لـ lysine و حمض (S)-Mosher's (خذ بعين الاعتبار أن مجموعة α -amino لـ lysine هي المشتقة) ؟

- ☐ Two diastereoisomers. متماكبين غير ضوئية
- ☐ Four diastereoisomers. أربع متماكبات غير ضوئية
- ☐ A racemic mixture of two enantiomers. مخلوط راسيمي لمتماكبين ضوئية
- ☐ Four compounds: two enantiomers and two diastereoisomers. أربع مركبات: متماكبين ضوئية و متماكبين غير ضوئية

13. **Choose** the method(s) which can be used to quantitatively determine the enantiomeric purity of lysine after its derivatization with (S)-Mosher's acid:

اختر الطريقة (الطرق) التي يمكن استخدامها لتحديد كمي لنقاوة المتماكبات الضوئية للـ lysine بعد اشتقاقه مع حمض (S)-Mosher's

- ☐ NMR spectroscopy. مطياف NMR
- ☐ Liquid chromatography. التحليل الكروماتوجرافي السائل
- ☐ Mass spectrometry. مطياف الكتلة
- ☐ UV-vis spectroscopy. مطياف الأشعة فوق بنفسجية-المرئية