

THEORETICAL EXAM



Making science together!

2019-07-26



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

Գլխավոր ուղեցույց

- Տեսական քննության հատվածը պարունակում է 66 էջ
- Դուք աշխատանքը կարող եք սկսել Սկսել/Start հրահանգից հետո:
- Դուք ունեք 5 ժամ քննությունը ավարտելու համար:
- Բոլոր արդյունքները և պատասխանները պետք է գրվեն հստակ, գրիչով քննաթերթիկում դրանց համար նախատեսված հատվածում: Պատասխանները որոնք կգրվեն դրանց համար նախատեսված տարածքից դուրս չեն հաշվվի:
- Եթե ձեզ անհրաժեշտ է տարածք նշումների համար, օգտագործեք քննաթերթիկի մյուս երեսը: Հիշեք, որ տրված տարածքից դուրս ոչ մի բան չի գնահատվելու:
- Օգտագործել միայն գրիչ և հաշվիչ
- Օֆիցիալ քննական փաթեթի Անգլերեն տարբերակը տրվում է պահանջի դեպքում և այն տրվում է միայն պարզաբանումների համար:
- Եթե ձեզ անհրաժեշտ է դուրս գալ քննասենյակից (զուգարան կա՛մ զակուսկի անելու համար), բարձրացրեք համապատասխան IChO քարտը: Հսկիչը կմոտենա և կուղեկցի ձեզ:
- Ընտրովի պատասխանների դեպքում, եթե ուզում եք փոխել ձեր պատասխանը ներկեք բոլոր վանդաները և կողք նկարեք նոր վանդակներ նշելով ճշտ պատասխանը
- Քննության հսկիչը Ավարտել/Stop հրահանգից 30 րոպե առաջ կհայտարարի զգուշացում:
- Դուք պետք է ավարտել ձեր աշխատանքները Ավարտել/Stop հրահանգից ամինչապես հետո: Եթե ավարտ հրահանգից հետո գրեք 1/2 րոպե կամ ավելի երկար ձեր տեսական քննությունը կգրոյացվի:
- Ավարտ/Stop հրահանգից հետո, ձեր քննաթերթիկը տեղադրեք ծրարի մեջ և սպսեք: Հսկիչը կմոտենա ձեզ, կփակի ծրարը և կվերցնի այն:

Դբա լավը!

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. 13
Problem T3: About silver chloride	(5%)	p. 20
Problem T4: From black powder to the discovery of iodine	(7%)	p. 26
Problem T5: Complexes for the formation of nanomachines	(8%)	p. 33
Problem T6: Characterization of a block-copolymer	(8%)	p. 42
Problem T7: Ring motion in a [2]catenane	(6%)	p. 50
Problem T8: Identification and synthesis of inositols	(6%)	p. 56
Problem T9: Synthesis of levobupivacaine	(7%)	p. 62

Physical constants and equations

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

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

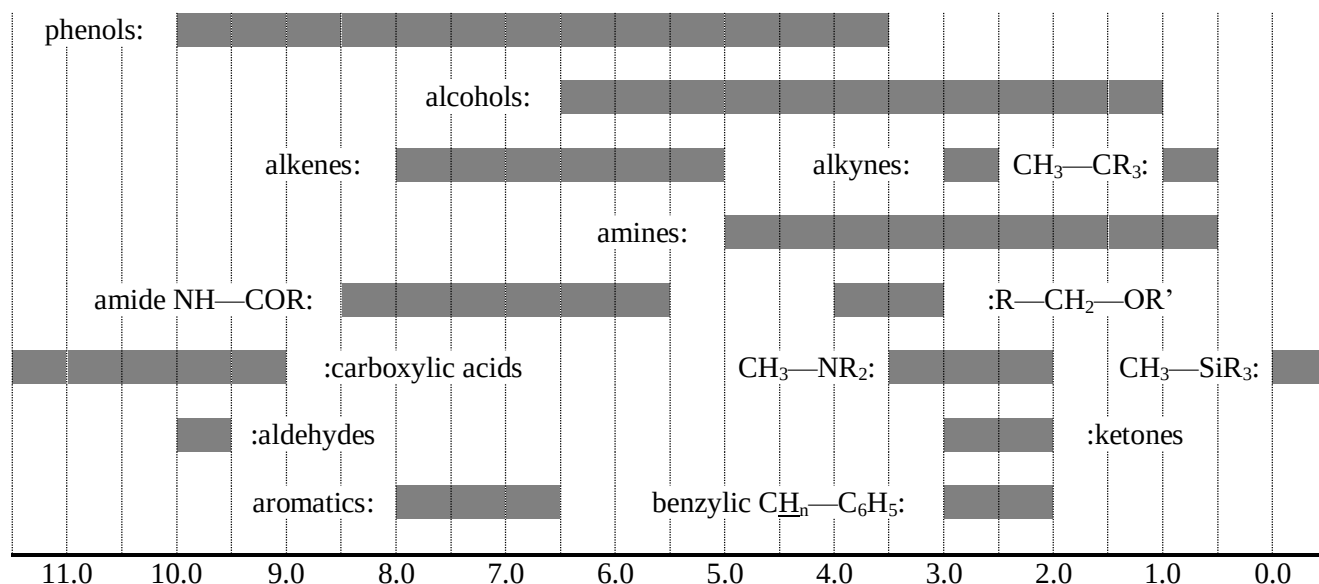
Periodic table

1																										18											
1 H 1.008		2																								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

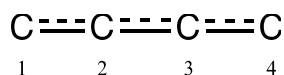
IR spectroscopy table

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=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

Խնդիր T1 6%	Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Ընդհանուր
	Միավոր	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Գնահատական												

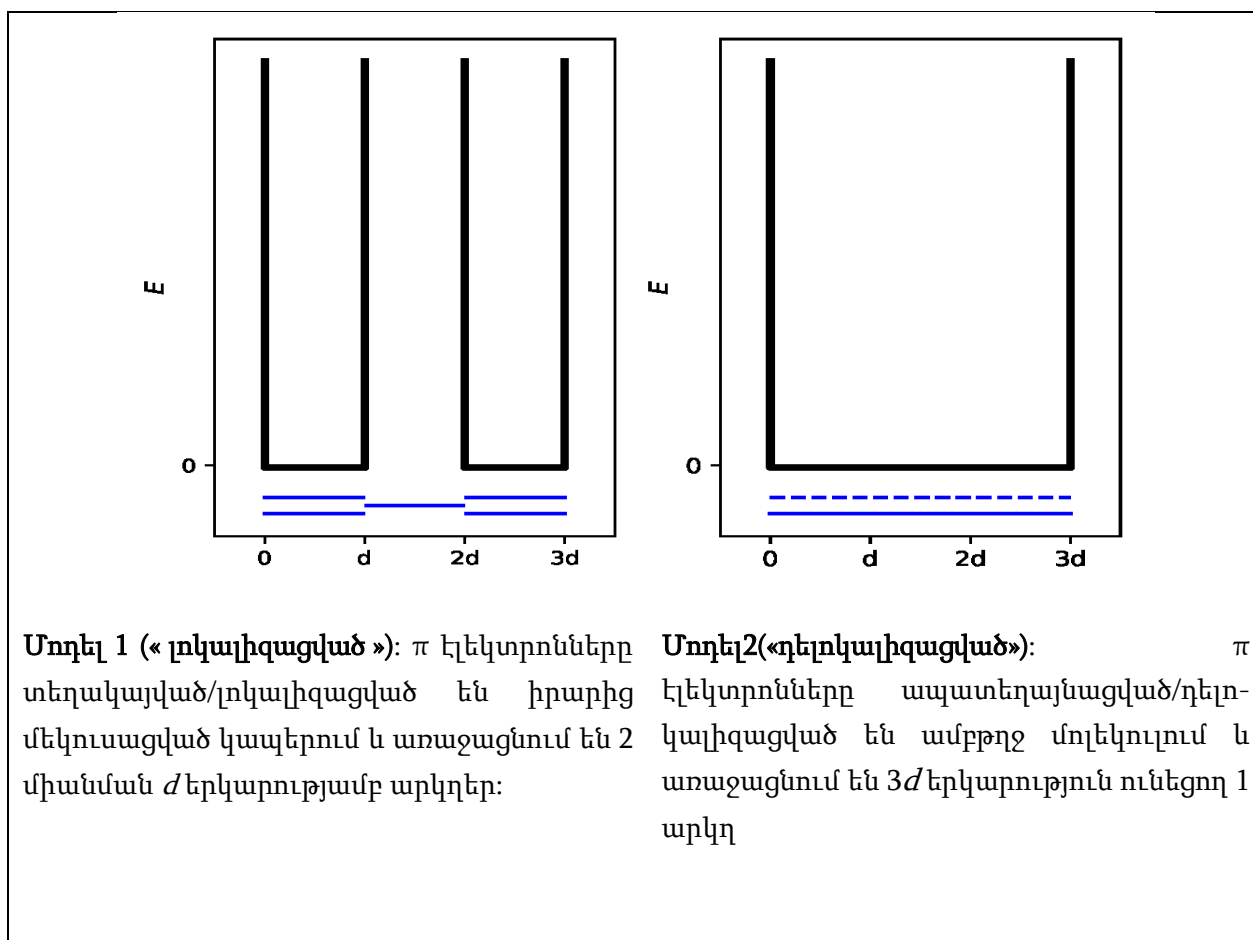
Խնդիր T1: Պոտենցիալ արկղը և բութադիենը

Բութադիեն-1,3-ի մոլեկուլը հաճախ պատկերվում է՝ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, միակի և երկու կրկնակի կապերով: Այնուամենայնիվ այս մոդելը չի համընկնում նրա քիմիական հատկությունների հետ, երկրորդ մոդելում π էլեկտրոնները հավասարապես բաշխված են բոլոր երեք կապերի միջև:



Բութադիենային համակարգը կարելի է համեմատել 1D արկղի հետ, որտեղ էլեկտրոնները ազատ են արկղի մեջ: Էլեկտրոնի էներգիան L երկարություն ունեցող արկղում հավասար է՝ $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, որտեղ n -ը դրական ամբողջական թիվ է և հավասար չէ 0-ի:

- Քննարկվում են վերը նշված 2 տարբեր մոդելներ: **Յուրաքանչյուր մոդելի համար**, տրված ուրվագրում **գծեք** ամենաքիչը 3 էներգիական մակարդակներ E_n , ցույց տալով էներգիական մակարդակների տարբերությունները միմյանցից մոդելների ներսում և մոդելների միջև:



2. Մոդել 1-ի վերը նշված ուրվագրի մեջ լրացրեք π էլեկտրոնները և մոդել 1-ի համար π համակարգի ընդհանուր էներգիան ներկայացրեք որպես h , m_e և d -ի ֆունկցիա:

$$E(1) =$$

3. Մոդել 2-ի վերը նշված ուրվագրի մեջ լրացրեք π էլեկտրոնները և մոդել 2-ի համար π համակարգի ընդհանուր էներգիան ներկայացրեք որպես h , m_e և d -ի ֆունկցիա:

$$E(2) =$$

Զուգորդման էներգիան հավասար է. π համակարգի ընդհանուր էներգիայից հանած միևնույն թվով էլեկտրոններ ունեցող էթիլենի մոլեկուլների էներգիաների գումարը:

4. Բութադիենի զուգորդման էներգիան ΔE_c , ներկայացրեք որպես h , m_e և d -ի ֆունկցիա:

$$\Delta E_c =$$

Մոդելներ 1-ը և 2-ը շատ պարզ են: Նոր մոդելը նկարագրված է ներքևում:

5. Գծեք բութադիենի 3 այլ ռեզոնանսային կառուցվածքները օգտագործելով Լյուիսի կառուցվածքային բանաձևերը:

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$			
--	--	--	--

Հաշվի առնելով ածխածնի ատոմների չափսերը, մոդել 2-ը ձևափոխվում է մոդել 3-ի հետևյալ կերպ.

- արկղի երկարությունը L է, և այն տեղակայված է արքիսների առանցքի 0-ից L տեղամասում:
- ածխածնի ատոմները տեղակայված են արքիսների առանցքի $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ և $7L/8$ արժեքներում:

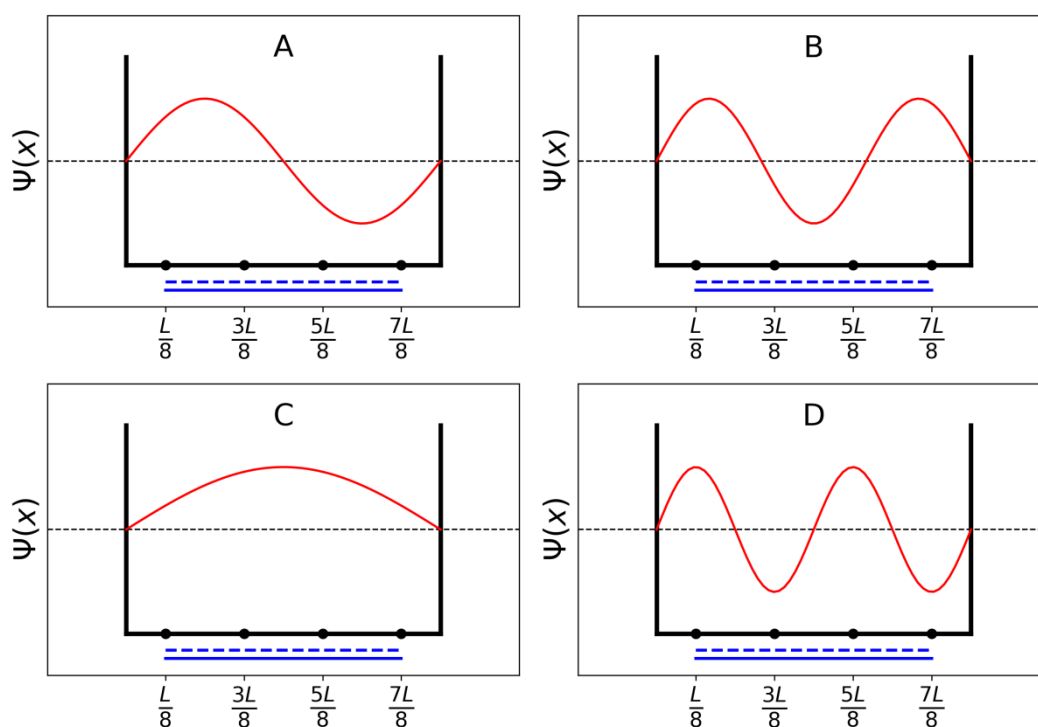
Յուրաքանչյուր n մակարդակի համար π ալիքային ֆունկցիան կլինի,

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

իսկ π էլեկտրոնային խտությունը $N\pi$ էլեկտրոններ ունեցող համակարգի համար կլինի.

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

4 հատ π ալիքային ֆունկցիաները, որոնք համապատասխանում են π համակարգի մոլեկուլային օրբիտալներին պատկերված են ներքևում (**կամայական հերթականությամբ**):



6. **Դասավորեք**, π ալիքային ֆունկցիաների էներգիաների արժեքները փոքրից մեծ հերթականությամբ (E_A , E_B , E_C and E_D):

< < <

7. **Նշեք** բութադիենի մոլեկուլում այն օրբիտալները (A, B, C կամ D), որոնք պարունակում են էլեկտրոններ:

8. Մտդել 3-ի շրջանակներում, **ներկայացրեք**, π ալիքային ֆունկցիաների արժեքները ψ_n լրացված մակարդակներում՝ 0, $L/4$ և $L/2$ դիրքերում, $n = 1$ և $n = 2$ դեպքերի համար, որպես L -ի ֆունկցիա:

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

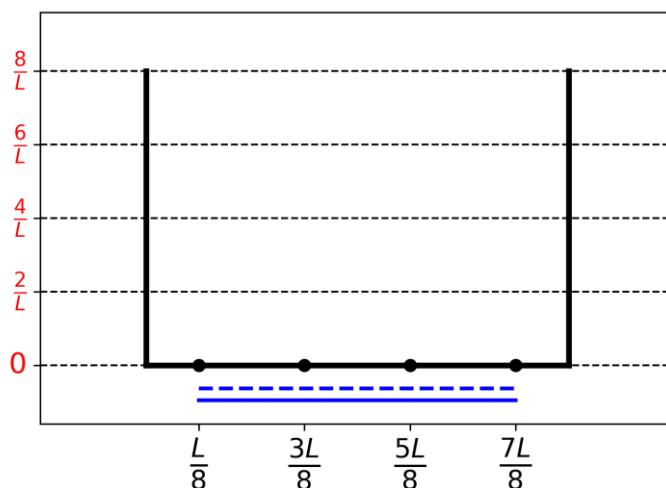
9. Մոդել 3-ի շրջանակներում, ներկայացրեք π էլեկտրոնային խտության արժեքները՝ 0, $L/4$ և $L/2$ դիրքերում:

$$\rho(0) =$$

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

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

10. Գծեք π էլեկտրոնային խտությունը 0-ի և L -ի միջև:



11. Պատասխանեք, հետևյալ CC կապերը (B1, B2, ..., B5) ըստ կապի երկարության աճի, օգտագործելով = կամ < սիմվոլները:

- B1: C1C2 բութադիենի մոլեկուլում
 B2: C2C3 բութադիենի մոլեկուլում
 B3: C3C4 բութադիենի մոլեկուլում
 B4: CC էթանի մոլեկուլում
 B5: CC էթիլենի մոլեկուլում

Խնդիր T2 7%	Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Ընդհանուր
	Միավոր	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	Գնահատական											

Խնդիր T2: Ջրածնի ստացումը ջրի քայքայումով

Նյութ	H ₂ (գ)	H ₂ O(h)	H ₂ O(գ)	O ₂ (գ)
$\Delta_f H^\circ$ (կՋ մոլ ⁻¹)	0	-285.8	-241.8	0
S_m° (Ջ մոլ ⁻¹ Կ ⁻¹)	130.6	69.9	188.7	205.2

Մոլեկուլային ջրածինը (H₂) կարող է օգտագործվել որպես ածխածնի երկօքսիդ առաջացնող վառելիքների փոխարինիչ: Հետևաբար, մոլեկուլային ջրածնի մաքուր ու էժան արտադրությունը մեծ մարտահրավեր է: Ջրածնի ստացումը ջրի քայքայման միջոցով շատ խոստումնալից եղանակ է:

1. **Գրեք**, հեղուկ ջրի քայքայման պարզ նյութերի առաջացման ռեակցիայի հավասարեցված հավասարումը՝ ջրի համար որպես սելիոմետրիկ գործակից ընտրելով 1:

2. Օգտագործելով միայն տրամադրված թերմոդինամիկական տվյալները, **հաշվարկով ցույց տվեք**, արդյո՞ք, ջրի քայքայման ռեակցիան 298 Կ-ում թերմոդինամիկորեն ձեռնտու է:

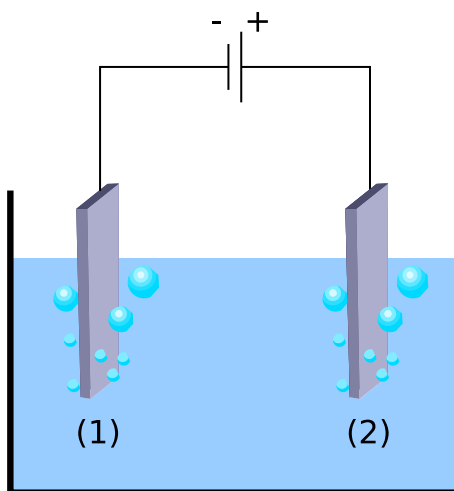
Հաշվարկ:

Ջրի քայքայման ռեակցիան թերմոդինամիկորեն ձեռնտու է՞/կնթանա՞:

☐ Այո

☐ Ոչ

Ջրի քայքայումը կարող է իրականացվել թթվեցրած ջրային բաղնիքում՝ էլեկտրոքիմիական եղանակով, կիրառելով երկու էլեկտրոդներ որոնք միացված են գեներատորին (նկար 1): Երկու էլեկտրոդներում էլ առաջանում են գազեր:



նկար. 1 – ջրի քայքայման էլեկտրոքիմիական էլեմենտը.

3. **Գրեք**, յուրաքանչյուր էլեկտրոդում ընթացող կիսառեակցիաների կրճատ իոնական հավասարեցված հավասարումները:

Էլեկտրոդ (1):

Էլեկտրոդ (2):

4. Օգտագործելով միայն տրամադրված թերմոդինամիկական տվյալները (կամ 2-րդ հարցը), **ստացեք**, էլեկտրոդների միջև լարման ($\Delta E_{\text{թերմոդին}}$) այն արժեքը, որի դեպքում 298 Կ-ում ջրի քայքայման ռեակցիան կսկսի ընթանալ: Բոլոր ռեագենտները և արգասիքները ստանդարտ վիճակում են: Պատասխանը **գրեք**, ստորակետից հետո երեք թվի ճշտությամբ: **Նշեք**, $\Delta E_{\text{թերմոդին}}$ -ի ճիշտ պայմանը:

Հաշվարկ:

- ☐ $\Delta E_{\text{թերմոդին}} =$
☐ $\Delta E_{\text{թերմոդին}} > \dots\dots\dots V$ (**ստորակետից հետո երեք թվի ճշտությամբ**)
☐ $\Delta E_{\text{թերմոդին}} <$

Եթե չեք կարող հաշվել ΔE_{th} -ն, հետագա հաշվարկների համար օգտագործեք 1.200 V արժեքը

Իրականում ջրի քայքայումը իրականացնելու համար պետք է ավելի բարձր լարում: Պլատինե կաթոդի դեպքում՝ ջրի քայքայման համար անհրաժեշտ մինիմալ լարումը՝ $\Delta E_{\min}$, -ը կախված է անոդի բնույթից, ինչպես ներկայացված է աղյուսակում:

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

Որքան մեծ է $\Delta E_{\min}$ և ΔE_{teor} ի տարբերություն այնքան փոքր է ՕԳԳ-ն սարքի էֆեկտիվությունը

5. **Ստացեք** սարքի ՕԳԳ հաշվելու արտահայտություն, η_{elec} (ջրի քայքայման համար ծախսված էներգիայի քանակի հարաբերությունը ընդհանուր ստացվող էներգիային) $\Delta E_{\text{թեորետիկ}}$ և $\Delta E_{\min}$ -ի միջոցով: Ընդունելով, որ հոսանքի ուժը միշտ I է, հաշվեք ջրի էլեկտրոլիզի պրոցեսի համար ՕԳԳ-ն, երբ որպես կաթոդ օգտագործվում է Pt իսկ անոդ՝ Fe₂O₃. **Գրեք** ամենաէֆեկտիվ անոդը վերևի աղյուսակից:

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

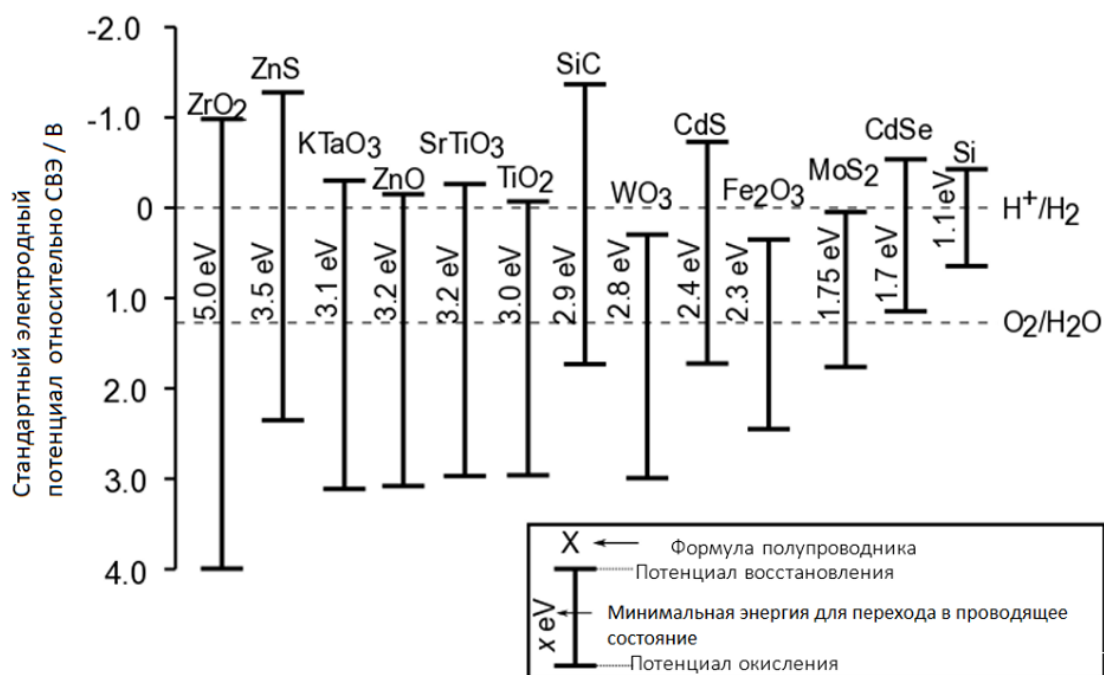
ՕԳԳ-ն՝ Pt և Fe₂O₃ էլեկտրոդների դեպքում.

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

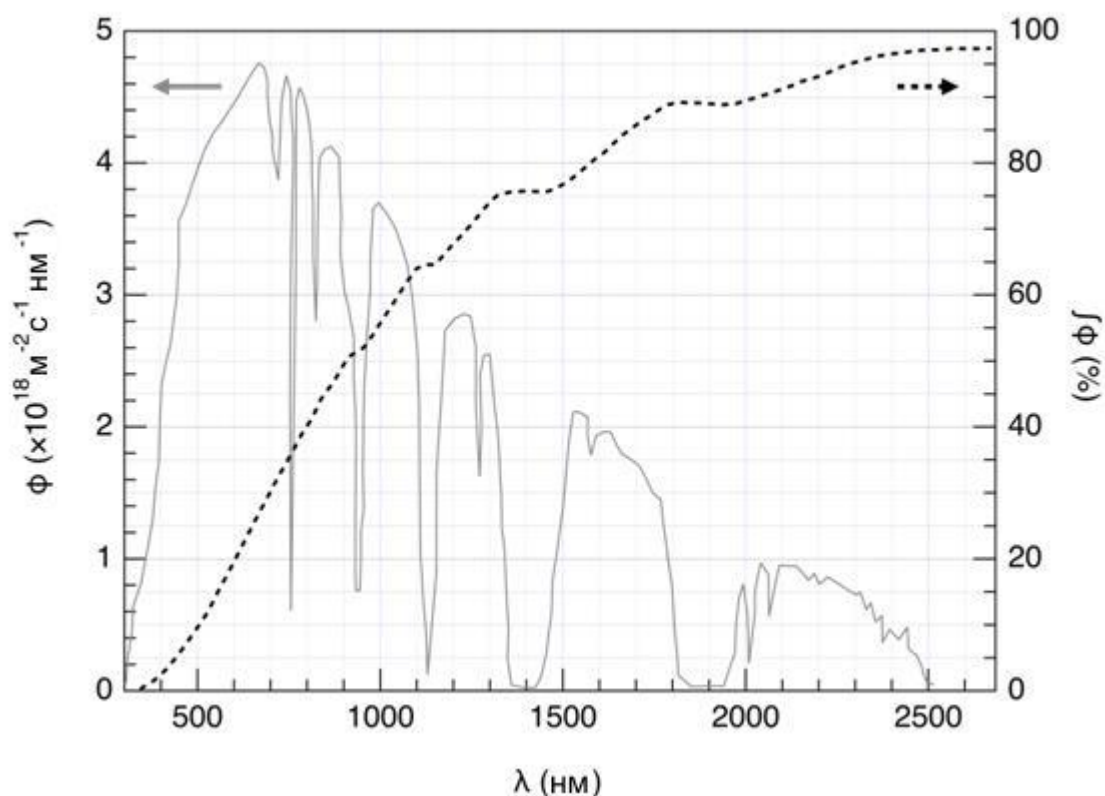
Ամենա էֆեկտիվ անոդը:

Եթե դուք չեք կարող հաշվել η_{elec} , հետագա հաշվարկների համար կիրառեք $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ արժեքը

Ջրի քայքայման մեկ այլ եղանակ է ուղիղ ֆոտոկատալիտիկ եղանակը: Այս եղանակում կիրառվում է կիսահաղորդիչ, որը լույս կլանելիս ակտիվանում է:



Նկար 2 – Տարբեր կիսահաղորդիչների ակտիվացման պայմանները և էլեկտրոդային պոտենցիալների արժեքները: Կետագծերով նշված է ջրի օքսիդացման և վերականգման պոտենցիալները: SHE = Ստանդարտ ջրածնային էլեկտրոդ



Նկար 3 – ձախ առանցք. արևի ֆոտոնի հոսքի սպեկտրալ բաշխվածություն Φ : ճոտոնի հոսքը դա միավոր ժամանակում և միավոր տեղամասում կիսահաղորդիչին հասնող ֆոտոնների քանակն է: Աջ առանցք և կետագիծ. Կուտակվող ֆոտոնային հոսք (ֆոտոնային հոսքի կարճալիք ֆրակցիան):

6. **Գնահատեք**, գրաֆիկի միջոցով մինիմալ արևային ճառագայթի հոսքի մինիմալ բաժինը, որն անհրաժեշտ է TiO_2 , CdS , Si կիսահաղորդիչները ակտիվացնելու համար: Հաշվարկի մեջ հստակ **նշեք** կիրառվող հավասարումները և միավորները:

Բացատրություն/հաշվարկ.

	հոսքի մինիմալ բաժինը
TiO_2	%
CdS	%
Si	%

Կիսահաղորդիչների ակտիվացումը բերում է նրա մակերեսային պոտենցիալի փոփոխման ներքինի համեմատ, այդպիսով այն կարելի է դիտարկել որպես տարբեր պոտենցիալներով երկու էլեկտրոդներ:

7. Օգտվելով նկար 2-ի տվյալներից՝ ընտրեք կիսահաղորդիչը(ները), որը ակտիվանալով, ջրի քայքայման ռեակցիայում միաժամանակ կարող է լինել և կաթոդ և անոդ:

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

8. **Գրեք**, այն կիսահաղորդիչը, որը ջրի քայքայման ռեակցիայում կարող է միաժամանակ լինել համ կաթոդ համ անոդ և մաժամանակ ամենաէֆեկտիվն է:

Ուսումնասիրվել է H_2 և O_2 առաջացումը արևի լույսով աշխատող կիսահաղորդիչում: 1 մթնոլորտ ճնշման և $T = 25^\circ C$ պայմաններում: Լույսի հզորությունը կազմել է $P = 1.0$ կՎտ մ⁻², Ֆոտոէլեկտրոդի մակերեսը՝ $S = 16$ մմ²: 1 ժամվա ընթացքում արտադրվել է $V = 0.37$ սմ³ $H_2(g)$:

9. **Հաշվեք** փոխարկման էֆեկտիվությունը:

Հաշվարկ:

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

Եթե չեք կարող հաշվել η_{direct} , հետագա հաշվարկների համար կիրառեք $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ արժեքը

Արևային էներգիայի միջոցով ջրածին ստանալու համար կա երկու եղանակ՝ ուղիղ ֆոտոկատալիտիկ, և ոչ ուղիղ՝ ֆոտոէլեկտրոլիզային, որը պարունակում է ֆոտովոլտաժային պանել էլեկտրոլիզի հարմարանքներով: Վաճառքում եղած ֆոտովոլտաժային պանելի էֆեկտիվությունը մոտ $\eta_{\text{panels}} = 20\%$ է:

10. Համեմատեք ուղիղ և ոչ ուղիղ տեսակների էֆեկտիվությունները: Էլեկտրոդի համար կիրառվում են Fe_2O_3 և Pt էլեկտրոդները:

Հաշվարկ:

☐ $\eta_{\text{ուղիղ}} > \eta_{\text{ոչ ուղիղ}}$

☐ $\eta_{\text{ուղիղ}} \approx \eta_{\text{ոչ ուղիղ}}$

☐ $\eta_{\text{ուղիղ}} < \eta_{\text{ոչ ուղիղ}}$

Խնդիր T3 5%	Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ընդհանուր
	Միավոր	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	Գնահատական													

Խնդիր T3: Արծաթի քլորիդի մասին

Տվյալներ 298 Կ-ում:

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

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

Պոտենցիալները ջրածնային էլեկտրոդի հետ համամատաձ.

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

$$\text{Apparent potential of } \text{O}_2(\text{շր})/\text{HO}^-(\text{շր}) \text{ (ծովի ջրում): } E'(\text{O}_2(\text{շր})/\text{HO}^-(\text{շր})) = 0.75 \text{ Վ}$$

Մաս A: Նշումներ Լյուիս ժոզեֆ Գեյ-Լյուսակի քիմիայի դասերից

Հետևյալ նշումները վերաբերում են արծաթի քլորիդի որոշ հատկություններին:

Նշում A: “Ես հիմա կխոսեմ արծաթի քլորիդի մասին. Կաթնասպիտակավուն պինդ նյութ է: Այն հեշտությամբ ստացվում է արծաթի նիտրատի ջրային լուծույթի վրա քլորքջրածնական թթու լցնելիս:

Նշում B: “Այս աղը համ չունի, քանի որ այն անլուծելի է:

Նշում C: “Այս միացությունը անլուծելի է ալկոհոլում և թթուներում, բացառությամբ խիտ քլորաջրածնական թթվի, որը հեշտությամբ լուծում է արծաթի քլորիդը:

Նշում D: “մյուս կողմից արծաթի քլորիդը լավ լուծվում է ամոնիակի ջրային լուծույթում:

Նշում E: “Ամոնիակի ջրային լուծույթում լուծվելուց հետո, մեք կարող ենք նորից նստեցնել արծաթի քլորիդը՝ ավելացնելով թթու, որը փոխազդում է ամոնիակի հետ:”

Նշում F: “Եթե դուք արծաթե տարրան օգտագործեք ծովի ջուրը գոլորշիացնելու համար, ապա դուք կստանաք կաթնասպիտակավուն նյութի հետ խառնված նատրիումի քլորիդ:

1. **Նշում A: Գրեք** $\text{AgCl}(\text{պ})$ -ի ստացման ռեակցիայի հավասարեցված հավասարումը:

2. **Նշում B: Հաշվեք** $\text{AgCl}(\text{պ})$ -ի լուծելիությունը (մոլ L^{-1}) ջրում 298 Կ-ում:

Հաշվարկ:

$$s = \text{մոլ } \text{L}^{-1}$$

3. **Նշում C:** Քլորիդ իոնների բարձր կոնցենտրացիա ունեցող լուծույթում, առաջանում է կոմպլեքսային միացություն 1:2 ստեխիոմետրիայով: Տրված է քլորիդ իոնների քանակությունն արտահայտող գծապատկեր (pCl -ի արժեքը մեծանում է ձախից աջ), Գծապատկերը բաժանված է 3 կոնցենտրացիոն տիրույթի, յուրաքանչյուր տիրույթում գրեք արձաթի այն միացությունը, որը տվյալ պայմաններում գերակշռում կամ գոյություն ունի պինդ միացության ձևով:



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

4. **Գրեք** արձաթի քլորիդից $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ կոմպլեքսի ստացման ռեակցիայի հավասարեցված հավասարումը և **հաշվեք** հավասարակշռության հաստատունը:

Ռեակցիայի հավասարումը:

Հաշվարկ:

$$K =$$

Եթե չեք կարող հաշվել, հետագա հաշվարկներում օգտագործեք
 $K = 10^3$ *արժեքը.*

5. 1 լ ջրում 0.1 մոլ արձաթի քլորիդին ավելացվել է ամոնիակ, մինչև ամբողջ նստվածքը լուծվել է: Այդ պահին $[\text{NH}_3] = 1.78 \text{ մոլ } \text{L}^{-1}$ եղել: **Որոշեք**, առաջացած կոմպլեքսի ստեխիոմետրիան: Ծավալի փոփոխությունն անտեսել:

Հաշվարկ:

$$n =$$

6. Գրեք Նշում E-ում նկարագրված ռեակցիայի հավասարեցված հավասարումը:

7. Ընդունեք, որ ծովի ջուրը թույլ հիմնային է և հարուստ է մոլեկուլային թթվածնով, իսկ մետաղական արծաթը կարող է վերականգնել մոլեկուլային թթվածինը այդ պայմաններում: Գրեք նշում F-ում նկարագրված ռեակցիայի հավասարեցված հավասարումը: Հավասարացնելիս թթվածնի համար գրեք 1 գործակիցը: Հշվեք հավասարակշռության հաստատունը 298 Կ-ում:

Ռեակցիայի հավասարումը:

Հաշվարկ:

$$K =$$

Մաս B: Մորի մեթոդը

Մորի մեթոդը դա Cl^- -ի Ag^+ -ով կալորիմետրիկ (ընթանում է զույնի փոփոխությամբ) տիտրումն է կալիումի քրոմատի ներկայությամբ: 3 կաթիլ (մոտ 0.5 մլ) $7.76 \cdot 10^{-3}$ մոլ L^{-1} կոնցենտրացիայով K_2CrO_4 -ի լուծույթը ավելացվել է $V_0 = 20.00$ մլ նատրիումի քլորիդի անհայտ կոնցենտրացիայով՝ C_{Cl} լուծույթին: Այս լուծույթը տիրել են $C_{\text{Ag}} = 0.050$ մոլ L^{-1} արծաթի նիտրատի (Ag^+ , NO_3^-) լուծույթով: Արծաթի նիտրատի ավելացումից անմիջապես առաջացել է **A** նստվածքը: Կարմիր նստվածքը առաջացել է **(B)** $V_{\text{Ag}} = 4.30$ մլ ավելացնելուց հետո:

8. **Գրեք.** Մորի մեթոդում նկարագրված երկու ռեակցիաների հավասարեցված հավասարումները: **Հաշվեք,** այդ ռեակցիաների հավասարակշռության հաստատունները:

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

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

9. **Գրեք,** նստվածքների քիմիական բանաձևերը:

Նստվածք **A**:

Նստվածք **B**:

10. **Հաշվեք,** նատրիումի քլորիդի լուծույթում քլորիդ իոնների կոնցենտրացիան՝ C_{Cl} :

Հաշվարկ:

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

Եթե դուք չեք կարող հաշվել քլորիդ իոնների կոնցենտրացիան՝ C_{Cl} , հետագա հաշվարկների համար կիրառեք $C_{\text{Cl}} = 0.010$ մոլ L^{-1} արժեքը:

11. **Հաշվեք**, արծաթի նիտրատի մինիմալ ծավալը V_{Ag} (միւ.) որի դեպքում կնստի AgCl (ս) նստվածքը:

Հաշվարկ:

$$V_{\text{Ag}}(\text{միւ.}) = \quad \text{մլ}$$

12. **Հաշվեք**, քլորիդ իոնների մնացորդային կոնցենտրացիան՝ $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$, երբ արծաթի քրոմատը սկսում է նստել: **Թվային արժեքների համեմատությամբ** ցույց տվեք, CrO_4^{2-} արդյո՞ք լավ ինդիկատոր է տիտրման ավարտը ճշգրիտ ցույց տալու համար:

Հաշվարկ:

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

CrO_4^{2-} լավ ինդիկատոր է տիտրման ավարտը ցույց տալու համար, քանի որ...

Խնդիր T4 7%	Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	Ընդհանուր
	Միավոր	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Գնահատական									

Խնդիր T4: Վառողից մինչև յոդի հայտնաբերումը

19-րդ դարում Ֆրանսիացի գործարար Կորտոիսը մասնագիտացել էր **A** ($\text{M}_\text{A}(\text{NO}_3)_m$) նիտրատի արտադրության մեջ, որը օգտագործվում է վառողի մեջ: Սկզբում **A**-ն ներմուծվում էր Ասիայից, հետո այն սկսեցին ստանալ **B** ($\text{M}_\text{B}(\text{NO}_3)_n$) նիտրատից՝ **B**-ն փոխանակային ռեակցիայի մեջ դնելով **C** միացության հետ, որը ստացվում է ջրիմուռներից:

1. Գտեք, **A** և **B** նիտրատների բանաձևերը եթե նրանք ալկալիական կամ հողալկալիական մետաղների (M_A և M_B). անջուր աղեր են: Նիտրատներից մեկը պարունակում է ոչ ավել քան 1% ըստ զանգվածի ոչ մետաղական խառնուրդներ, իսկ մյուսը $9 \pm 3\%$ ըստ զանգվածի ոչ մետաղական խառնուրդներ: Նիտրատների նմուշներում մետաղների՝ M_A -ի և M_B -ի, զանգվածային բաժինը կազմում է համապատասխանաբար 38.4 % և 22.4 %: Ձեր պատասխանը հաստատեք հաշվարկներով:

A:**B:**

A ստանալու համար 262.2 գ **C** պինդ միացության վրա ավելացվել է 442.8 գ **B** միացություն պարունակող լուծույթ: **B-ն** ավելցուկով է: Որպես փոխազդեցության արդյունք առաջացել է 190 գրամ սպիտակ **D** նստվածքը, որը հեռացվել է ֆիլտրելով: Ֆիլտրատը գոլորշիացվել է, և ստացված պինդ խառնուրդը (**E**) տաքացվել է մինչև հաստատուն զանգված (որը պարունակում է միայն նիտրիտների խառնուրդ՝ NO_2^-): Տաքացումից առաջացել է միայն մոլեկուլային թթվածին՝ 60.48 լ, 0 °C, 1 մթն. (թթվածինը ընդունեք որպես իդեալական գազ)

2. Հաշվեք, **E** խառնուրդի պարունակությունը (ըստ զանգվածի %), ընդունեք, որ այն պարունակում է միայն **A** և **B** միացությունները և խառնուրդներ չի պարունակում, իսկ **C** –ն վերցված է մաքուր անջուր վիճակում:

Հաշվարկ:

% A: % B:

3. Որոշեք, **C** և **D** միացությունների քիմիական բանաձևերը և գրեք, **B** և **C** միացությունների միջև ընթացող ռեակցիայի հավասարեցված հավասարումը:

C:

D:

B և C միացությունների միջև ընթացող ռեակցիան:

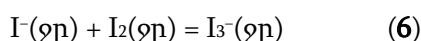
1811-ին ջրիմուռների հետ աշխատելիս, Կորտոիսը նկատեց, որ պղնձե ամանները ավելի արագ են մաշվում քան սովորաբար: Մինչև նա զբաղված էր իր նկատածի մասին մտածելով, նրա կատուն մտավ լաբորատորիա և խիտ ծծմբական թթվով անոթը շուռ տվեց չոր ջրիմուռների վրա, անմիջապես նկատվեցին մանուշակագույն գոլորշիներ (1, ծծմբական թթուն օքսիդացնող ազենտ է), այդ պահին հայտնաբերվեց յոդ էլեմենտը (I_2): Պղնձե ամանների կոռոզիայի պատճառը դա յոդն էր (2): Այնուամենայնիվ, յոդի բժշկական կիրառության պատճառով, Կորտոիսը բացեց նոր արտադրություն, արտադրելով յոդ՝ ջրիմուռների ու քլորի փոխազդեցության միջոցով (3):

Ներկայումս, յոդ ստանում են NO_3^- , I^- , H^+ (4) կամ IO_3^- , I^- , H^+ (5) ռեագենտների միջոցով:

4. Գրեք 1–5 ռեակցիաների հավասարեցրած հավասարումները.

1
2
3
4
5

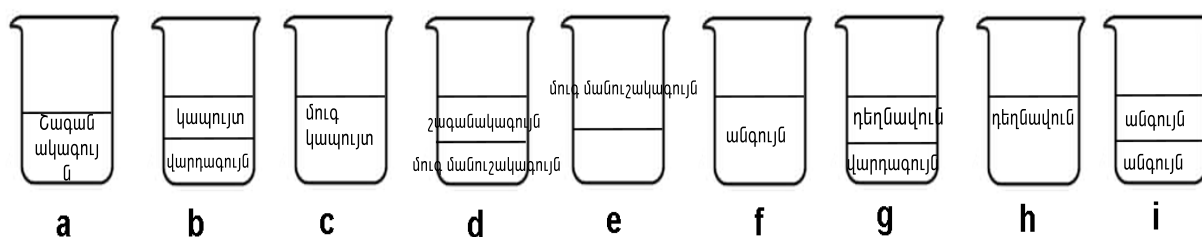
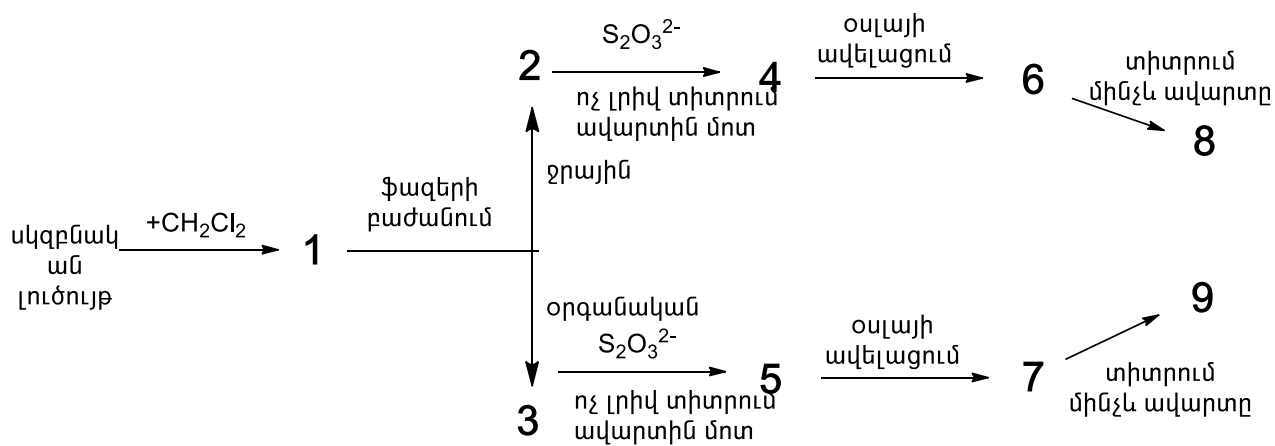
Յոդը շատ քիչ է լուծվում ջրում, բայց յոդիդ իոններ ավելացնելիս յոդի լուծելիությունը զգալի մեծանում է: Յոդը և յոդիդ իոնը միասին առաջացնում են տարբեր իոններ՝ օրինակ տրիյոդիդ.



Հավասարակշռությունը (6) կարելի է ուսումնասիրել I_2 -ը դիքլորմեթանով էքստրակցելով, քանի, որ I^- և I_3^- իոնները չեն լուծվում օրգանական լուծիչներում իսկ I_2 –ը լուծվում է, դիքլորմեթանային ֆազում նրա կոնցենտրացիան 15 անգամ շատ է քան ջրում:

Կատարվել է հետևյալ փորձը: Սկզբնական լուծույթ պատրաստելու համար յոդի մի քանի բյուրեղներ լուծել են 50 մլ կալիումի յոդիդի (0.1112 գ) լուծույթում: Հետո ավելացրել են 50 մլ

դիքլորմեթան և խառնուրդը ուժգին խառնել են մինչև հաստատվել է հավասարակշռություն: Ֆազաների բաժանումից հետո, յուրաքանչյուր ֆազը առանձին տիտրել են նատրիումի թիոսուլֆատի պենտահիդրատի ջրային լուծույթով՝ օսլայի ներկայությամբ: Օրգանական ֆազայի տիտրման համար ծախսվել է 16.2 մլ, իսկ ջրային ֆազի համար 8 մլ նատրիումի թիոսուլֆատի պենտահիդրատի (14.9080 գ 1.000 լ ջրում) լուծույթ: Պրոցեսը սխեմատիկորեն ներկայացված է ներքևում:



Cless = colourless Dk = dark

5. **Գտեք**, գծապատկերում նշված փուլերն (նշված են թվերով 1–9) համապատասխանող գույները (նշված են տառերով a–i):

Փուլեր	գույն
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Գրեք** երկու հնարավոր հավասարեցրած ռեակցիաների հավասարումները, որոնք կարող են ընթանալ նատրիումի թիոսուլֆատի և յոդի ձևերի միջև:

7. **Հաշվեք** սկզբնական լուծույթի պատրաստման համար վերցված յոդի զանգվածը:

$$m(I_2) = \quad \text{գ}$$

8. **Հաշվեք** 6-րդ (6) ռեակցիայի հավասարակշռության հաստատունը:

$$K^{\circ} =$$

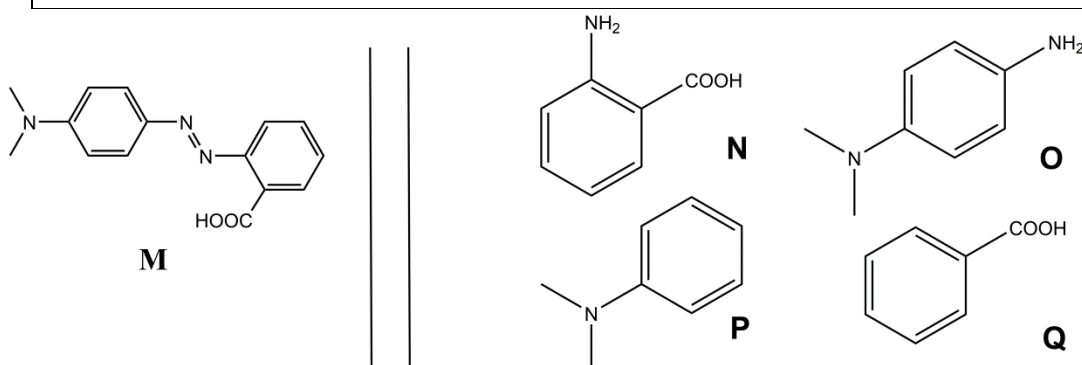
Խնդիր T5 8%	Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ընդ.
	Միավոր	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Գնահատ.													

Խնդիր T5: Ազոբենզոլի – β -ցիկլոդեկստրին կոմպլեքսի ստացում նանոշարժիչի համար

Նանոշարժիչները դրանք մոլեկուլների հավաքածու են որոնք հնարավորություն են տալիս էներգիան ձևափոխել նանո-շարժման, այնպիսի կիրառման համար, ինչպիսին է դեղի տեղափոխումը: Բազմաթիվ նանոշարժիչներում օգտագործվում է ազո-միացությունների ($R-N=N-R'$) իզոմերումը ճառագայթելիս:

1. **Գծեք** ազոբենզոլի ստերեոիզոմերները ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) և **գծեք** երկու ածխածնի ատոմների միջև ուղիղ գիծ որոնք իրարից մաքսիմալ հեռացված են. **Համեմատեք** այդ երկու հեռավորությունները (d_{trans} և d_{cis}).

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



Նկ. 1 – *M-ի սինթեզի համար հնարավոր ռեագենտներ.*

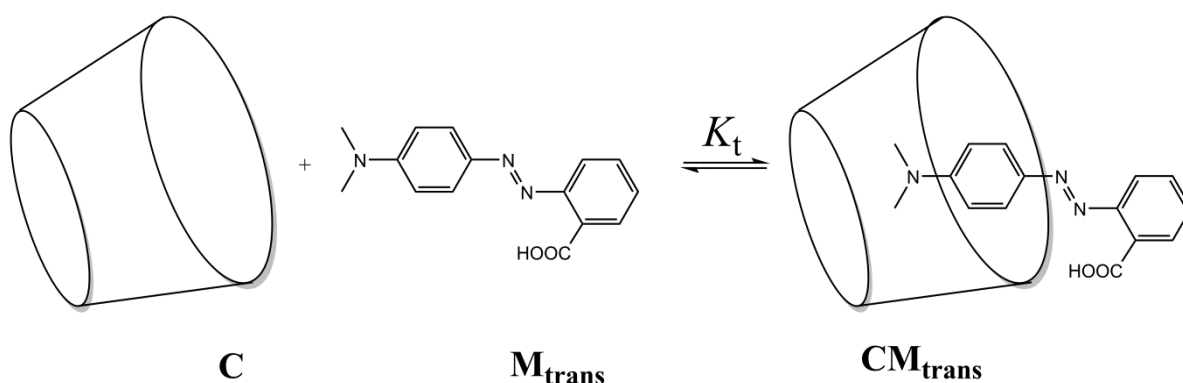
2. **M** կարելի է սինթեզել երկու պարզ միացություններից (Նկ. 1). **Ընտրեք** տրված ռեագենտներից (**N to Q**) որոնք կարող են ապահովվել շատ բարձր ռեգիոցելեկտիվություն **M** ստացման ժամանակ. Նատրիումի նիտրիտը ($NaNO_2$) սառը քլորաջրածնի լուծույթում օգտագործվում է սինթեզի առաջին փուլում:

Ռեագենտներ:

և

Որոշեք կայունության հաստատունը՝ K_{trans}

β -ցիկլոդեկատրինը (**C**, Նկ. 2) հանդիսանում է գլոբուլի ցիկլիկ հեպտամեր, որը կարող է առաջացնել կոմպլեքսներ ազո-միացությունների ներդրմամբ: 3-ից 6 հարցերում, մենք կորոշենք ասոցիացման հաստատունը՝ K_t , սպեկտրոսկոպիայի օգնությամբ, որը համապատասխանում է ներդրման կոմպլեքսի CM_{trans} առաջացմանը, ինչպես բերված է Նկ. 2-ում



Նկ. 2 – CM_{trans} ներդրված կոմպլեքսի առաջացումը.

C և **M_{trans}** տարրեր հարաբերություններով իրար խառնելով պատրաստվել են մի շարք լուծույթներ: Նշանակենք այս նյութերի ելային կոնցենտրացիաները լուծույթներում $[C]_0$ և $[M_{trans}]_0$: $[M_{trans}]_0$ -ը բոլոր լուծույթների համար նույն է, $[C]_0$ փոփոխվում է: Ֆիքսված ալիքի երկարության տակ դիտարկել են արսորբցիայի տարբերության փոփոխության կախվածությունը լուծույթների և մաքուր **M_{trans}** լուծույթի միջև: Նշանակենք արսորբցիայի մոլյար գործակիցները CM_{trans} և **M_{trans}**, նյութերի համար համապատասխանաբար $\epsilon_{CM_{trans}}$ և $\epsilon_{M_{trans}}$: L ճառագայթի անցած ճանապարհին է նմուշում. **C** (ϵ_C)-ի արսորբցիան կարելի է անտեսել:

3. **Ցույց տվեք**, որ $\Delta A = \alpha \cdot [CM_{trans}]$ և α -ն **արտահայտեք** վերոնշյալ հայտնի հաստատուն(ներ)ով:

Հաշվարկներ՝

$$\alpha =$$

4. **Ցույց տվեք**, երբ **C**-ի կոնցենտրացիան շատ մեծ է **M_{trans}** ից (*այսինքն* $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), **C**-ի կոնցենտրացիան կարելի է համարել հաստատուն, $[C] \simeq [C]_0$:

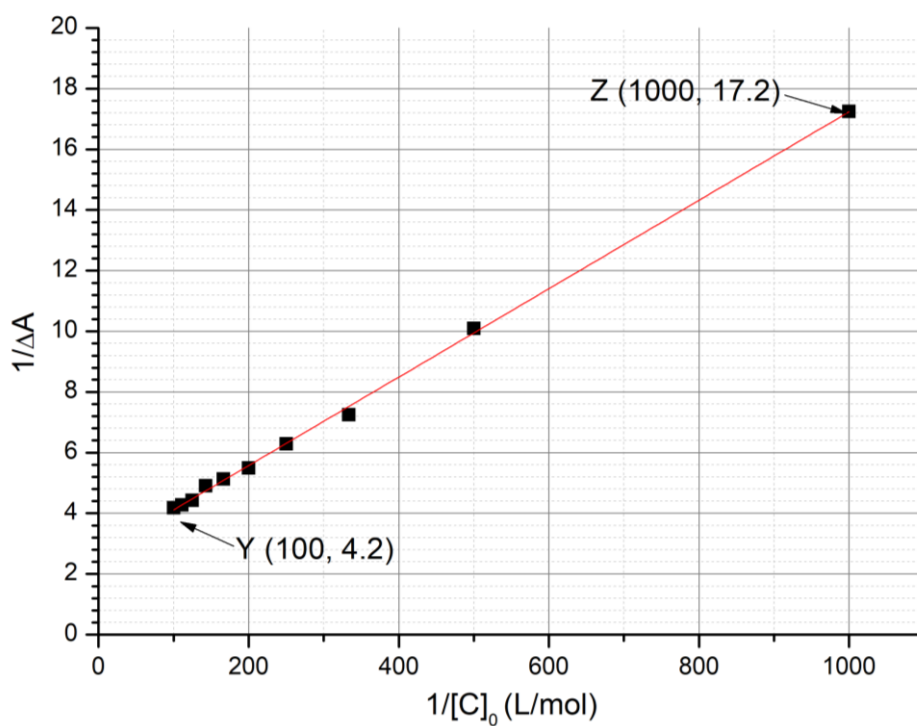
Հաշվարկներ՝

5. **Ցույց տվեք**, երբ **C**-ի կոնցենտրացիան շատ մեծ է **M_{trans}** ից (*այսինքն* $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), ապա $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ և β -ն **արտահայտեք** հաստատուն(ներ)ի և ելային կոնցենտրացիա(ներ)ով օգնությամբ:

Հաշվարկներ՝

$$\beta =$$

6. Որոշեք K_{trans} օգտագործելով հետևյալ գրաֆիկով (Նկ. 3).



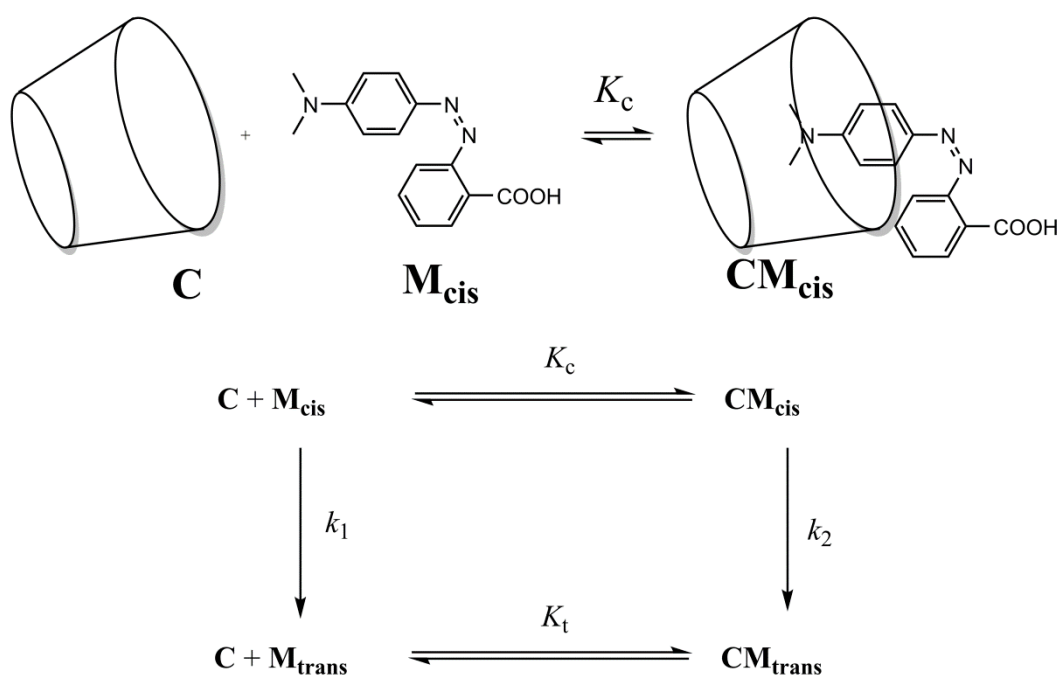
Նկ. 3 $1/\Delta A$ կախվածությունը $1/[C]_0$ ֆունկցիայից.

Հաշվարկեք՝

$$K_t =$$

Կայունության հաստատունի K_{cis} -ի որոշումը

7-ից 9 հարցերում մենք պետք է կինետիկական տվյալների օգնությամբ որոշենք կայունության հաստատունը՝ K_{cis} , որը համապատասխանում է CM_{cis} ներդրման կոմպլեքսի առաջացմանը M_{cis} -ից: Նմուշը, որը սկզբում պարունակում է միայն M_{trans} ճառագայթվել է, առաջացնելով M_{cis} , որի սկզբնական քանակությունը հայտնի է՝ $[M_{cis}]_0$: M_{cis} -ը (ազատ կամ ներդրված կոմպլեքսի ձևով) տաքացնելիս իզոմերվել է M_{trans} . –ի: **C**-ի բացակայության պայմաններում, իզոմերումը ընթանում է առաջին կարգի կինետիկայով և արագության k_1 հաստատունով: Կոմպլեքսացման բոլոր հավասարակշռությունները ավելի արագ են քան իզոմերիզացման պրոցեսը: Այս պրոցեսի կինետիկ սխեման ներկայացված է 4-րդ նկարում:



Նկար 4 – C -ի ներկայությամբ M_{cis} -ի իզոմերիզացման սխեման:

M_{cis} –ի ընդհանուր քանակի (ազատ և ներդրման կոմպլեքսի ձևով) ծախսման արագությունը՝ r , որոշվում է հետևյալ կերպ.

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

փորձնականորեն r -ը ընթանում է առաջին կարգի կինետիկ օրենքով և $k_{\text{էֆ}}$ էֆեկտիվ արագության հաստատունով:

$$r = k_{\text{էֆ}}([M_{\text{cis}}] + [CM_{\text{cis}}])$$

7. Ցույց տվեք, որ $k_{\text{էֆ}} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2 [C]}{1 + K_c [C]}$ և γ և δ արտահայտեք հայտնի հաստատուններով:

Ձեր գործողությունները:

$$\gamma =$$

և

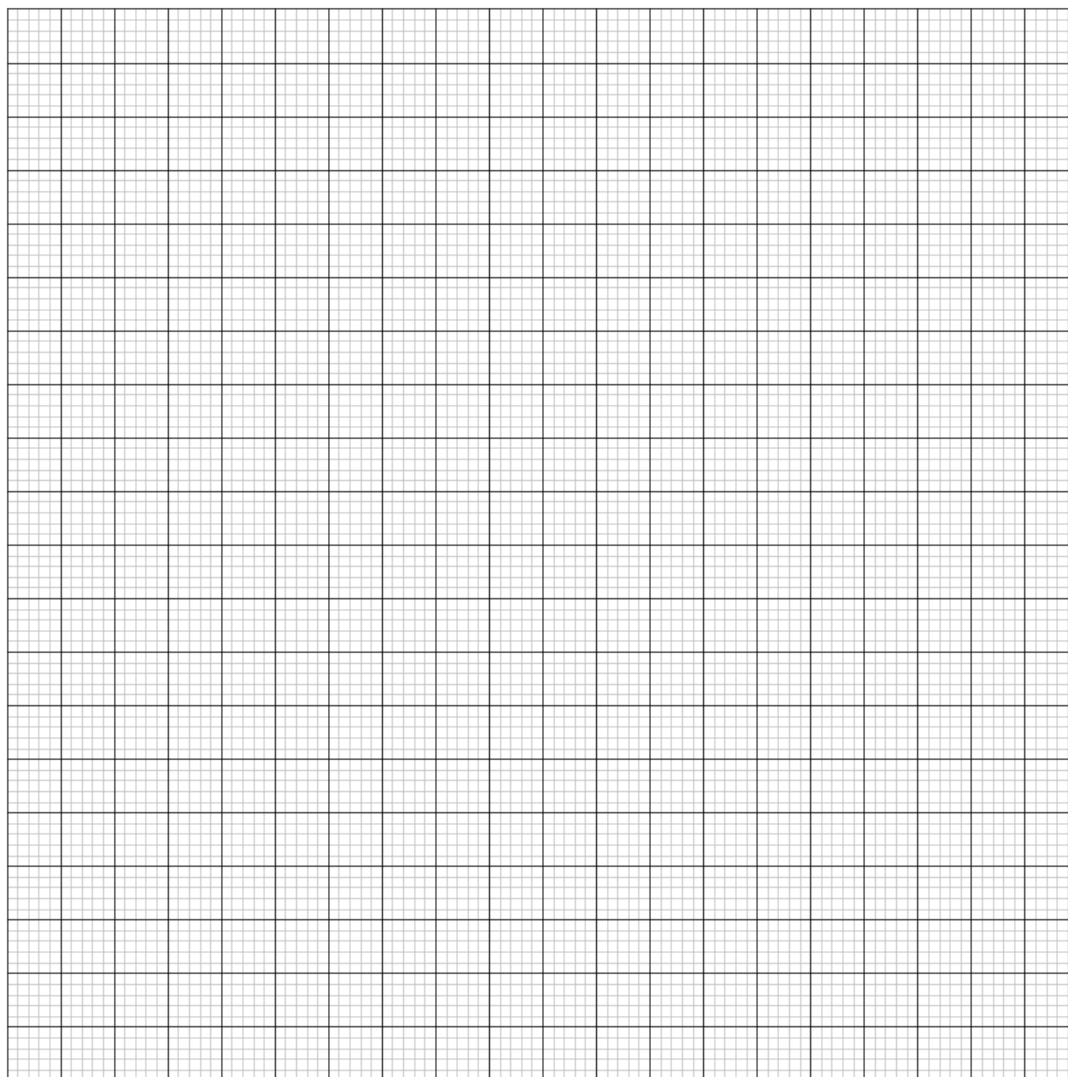
$$\delta =$$

8. Ընտրեք, ո՞ր պայմանների դեպքում $k_{\text{էֆ}}$ -ին համապատասխան $t_{1/2}$ -ը կարբելի կլինի արտահայտել հետևյալ կերպ՝ $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [C]_0)$: տրված է, որ $[C]_0 \gg [M_{\text{cis}}]_0$.
Մաթեմատիկորեն հաստատեք ձեր պատասխանը:

- ☐ ներդրման կոմպլեքսի մեջ M_{cis} -ի շատ դանդաղ իզոմերիզացիա
- ☐ Ազատ M_{cis} -ի շատ դանդաղ իզոմերիզացիա
- ☐ CM_{cis} շատ կայուն է
- ☐ CM_{trans} շատ կայուն է

9. Ընդունեք, որ 8-րդ հարցի պայմանները կատարվում են, **որոշեք**, K_c –ի արժեքը գրաֆիկական եղանակով կամ ուղազծային հավասարումով՝ օգտվելով ներքևում նշված տվյալներից:

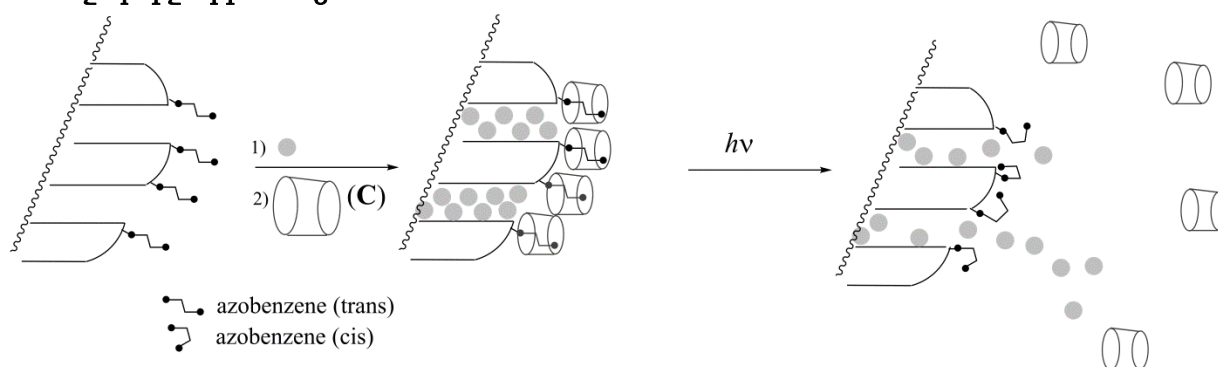
$[C]_0$ (մոլ L^{-1})	$t_{1/2}$ (վ)	$[C]_0$ (մոլ L^{-1})	$t_{1/2}$ (վ)
0	3.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$	5.9
$1.0 \cdot 10^{-4}$	3.2	$5.0 \cdot 10^{-3}$	7.7
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.6	$7.5 \cdot 10^{-3}$	9.9
$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	12.6



Ուղազծային հավասարումը.

$$K_c =$$

Նանոշարժիչների ստացում



Նկար 5 – ազոբենզեն ցիկլոդեքստրին ներդրման կոմպլեքսի քայքայումը, որը տեղի է ունենում լույսի ազդեցությամբ իզոմերիզացումից, սա թույլ է տալիս կատարել այլ մոլեկուլների՝ դեղերի(շրջանաձև մասնիկներ) տեղափոխություն:

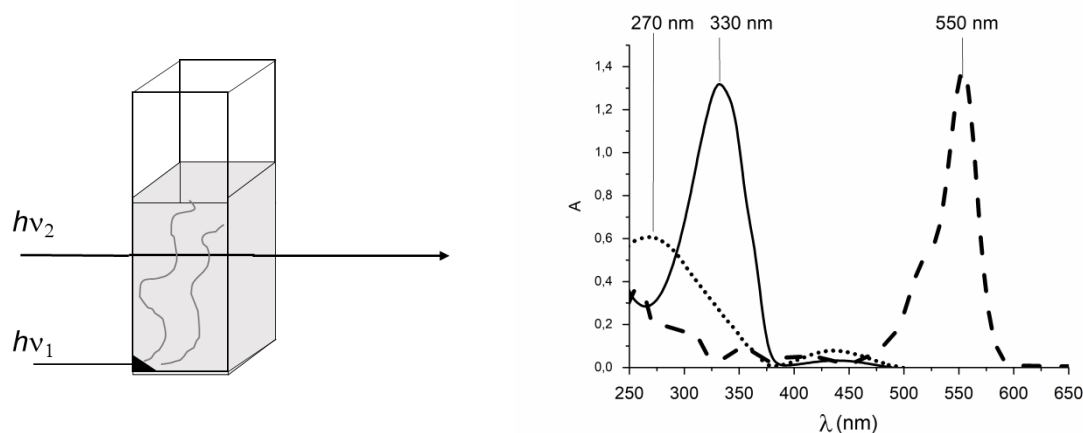
Մեկ այլ ազոբենզենային միացություն (որի համար $K_{cis} \ll K_{trans}$), տրանս ձևով կովալենտորեն կապված է սիլիկագելի հետ: (նկար. 5). Սիլիկագելի ծակոտիները լցված են ներկանյութով (ռոդամին B, պատկերված են շրջանների ձևով նկար 5-ում): C-ի միացումից առաջանում է ներդրված կոմպլեքս, որը փակում է ծակոտիները և արգելում է ներկանյութի դուրս գալը:

10. Ընտրեք, ամենահարմար պայմանները (միայն 1 ճիշտ պատասխան) որի դեպքում C-ի ներկայությունից ծակոտիները փակված են և ներկանյութն կարող է դուրս գալ ճառագայթումից:

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

Այս ազոբենզեն- սիլիկահելային փոշին լցվել է ներկով և տեղադրվել է կյուվետի անկյունում (նկար 6) այնպես որ ազոբենզենը չի կարող շարժվել լուծիչի ուղղությամբ:

Փոշին ճառագայթվել է λ_1 երկարություն ունեցող ալիքով, ծակոտիներից ներկանյութի դուրս գալը հարուցելու համար (նկար 5). Այս պրոցեսը սպեկտրոֆոտոմետրով հսկելու համար լուծույթի արտաբցիան չափվել է λ_2 երկարությամբ ալիքով:



Նկար 6 – ձախ: ներկանյութի դուրս գալը հսկելու համար օգտագործվող կյուվետը: աջ: Տրանս ազոբենզենի (հոծ գիծ), ցիս ազոբենզենի (կետագիծ) և ռոդամին B-ի (ընդհատվող գիծ) արտաբցիոն սպեկտրերը:

11. Որոշեք՝ λ_1 -ը:

$\lambda_1 =$ nm

12. Որոշեք՝ λ_2 -ը:

$\lambda_2 =$ nm

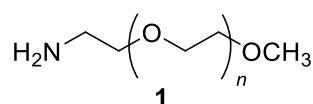
Խնդիր	Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	ընդամենը
T6	Միավոր	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48

8%	Գնահատական										
----	------------	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Խնդիր T6: Բլոկ-համապոլիմերի բնութագրում

Բլոկ-համապոլիմերը/block-copolymer, որոնք ստացվում են տարբեր պոլիմերների (բլոկերի) կարմամբ, ցուցաբերում են յուրահատուկ հատկություններ, ինչպիսին է ինքնահավաքումը (самосборка): Այս խնդրում ուսումնասիրվում է այդպիսիմակրոմոլեկուլի սինթեզը և բնութագրումը:

Առաջին բլոկի հետազոտում



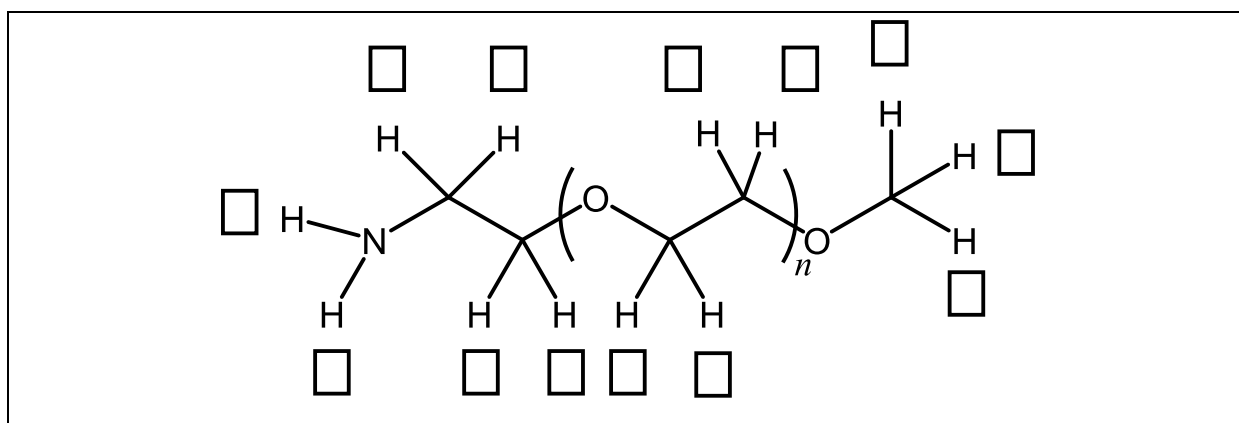
Առաջին մասում մենք կուսումնասիրենք ջրում լուծելի համապոլիմեր **1** (α -մեթօքսի- ω -ամինոպոլիէթիլենգլիկոլ):

1-ի ^1H ՄՄՌ/NMR սպեկտրը ($\text{DMSO}-d_6$, 60°C , 500 ՄՀց) իր մեջ ընդգրկում է հետևյալ կլանումները

ինդեքս	δ (ppm)	Ինտեգրալ ինտենսիվություն
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

Աղյուսակ 1, * D_2O ներկայությամբ, 2.7 ppm կլանման շերտը անհետանում է:

13. **Համադրեք** ^1H ՄՄՌ/NMR աղյուսակում ընդգրկված **1** միացության (a, b, c, d) կլանման շերտերը համապատասխան պրոտոնների հետ:



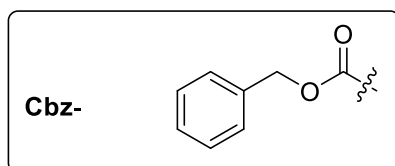
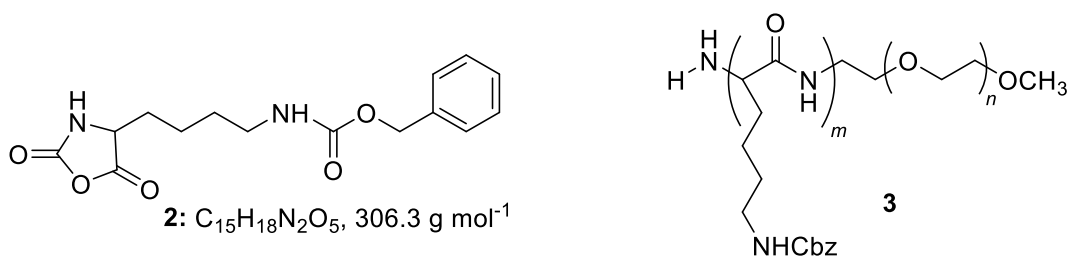
14. Պոլիմերման միջին աստիճանը՝ n , **արտահայտեք** որպես ՄՄՌ սպեկտրում կրկնվող օդակի ($\text{A}_{\text{OCH}_2\text{H}_4}$) և ծայրային մեթիլ խմբի (A_{OCH_3}) համապատասխանող ինտեգրալ ինտենսիվությունների ֆունկցիա: **Հաշվել** n -ը:

$$n =$$

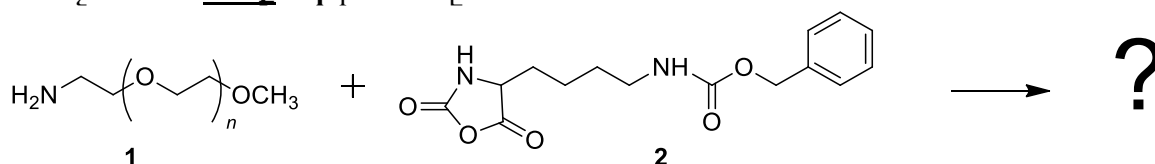
Եթե չեք կարողանում հաշվարկել n , ընդունել $n = 100$
այն կարելի է օգտագործել խնդրի մնացած մասերում:

Դիբլոկ-համապոլիմերի ուսումնասիրում

Համապոլիմերի երկրորդ բլոկը ներմուծումը իրականացվում է **1**-ի փոխազդեցությամբ **2**-ի (ε-(բենզիլօքսիկարբոնիլ)-լիզին *N*-կարբօքսիանհիդրիդ) հետ: Որի արդյունքում ստացվում է բլոկ-համապոլիմեր **3**-ը:

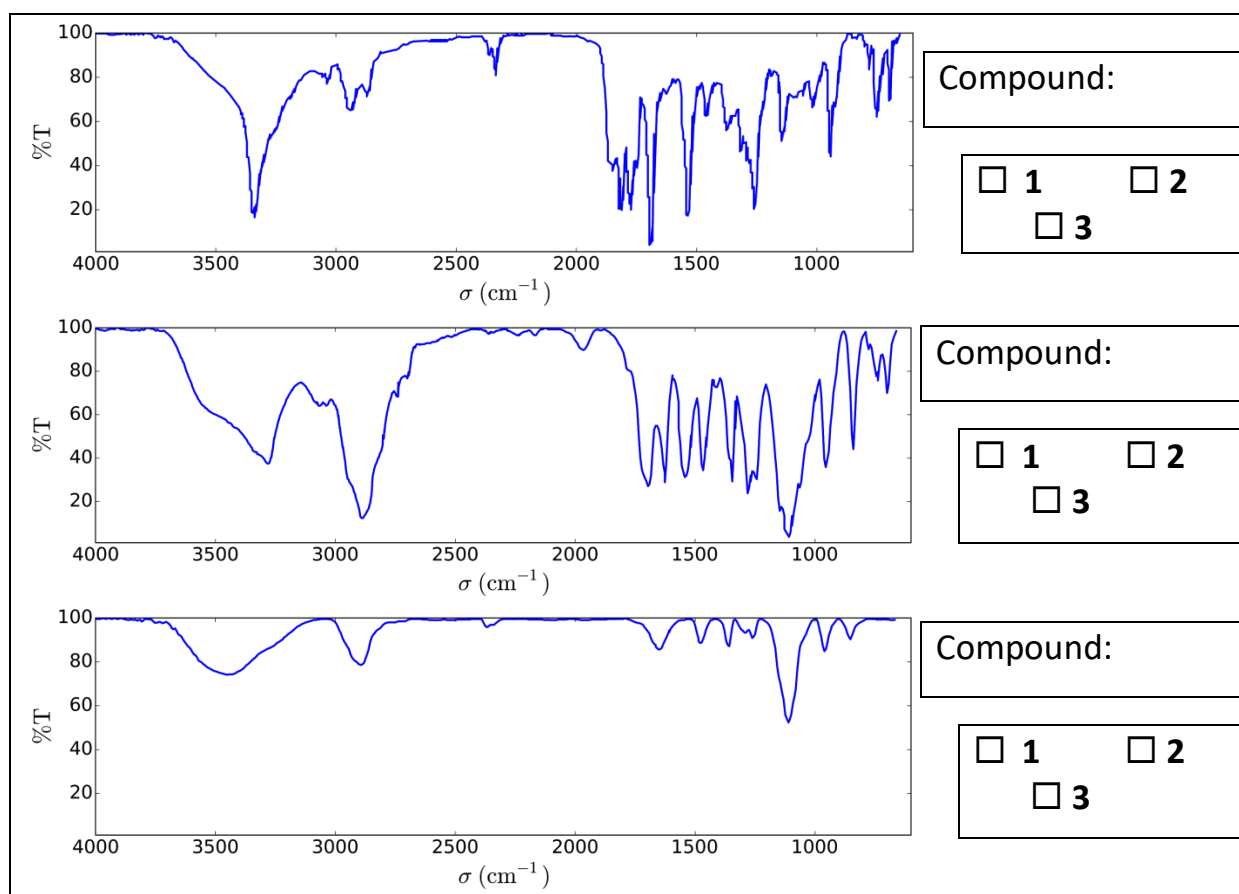


15. **Գծեք** ռեակցիայի ընթացքի միջանկյալ վիճակը, որը առաջանում է առաջին փուլում **1**-ը **2**-ի վրա ավելացնելիս: Երկրորդ փուլում մեխանիզմը բերում է գազի մոլեկուլի՝ **G**-ի, անջատման: **Գծեք G**-ի բանաձևը:

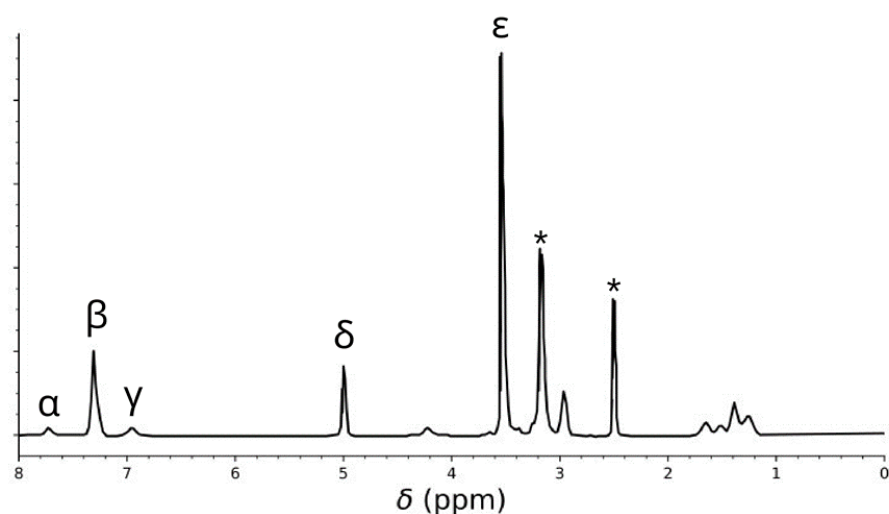


G:

16. Ինֆրակարմիր (ԻԿ/IR) չափումները բերված են միացությունների բնութագրման համար: Համադրեք երեք ԻԿ/IR սպեկտրերը **1**, **2** և **3** միացությունների հետ



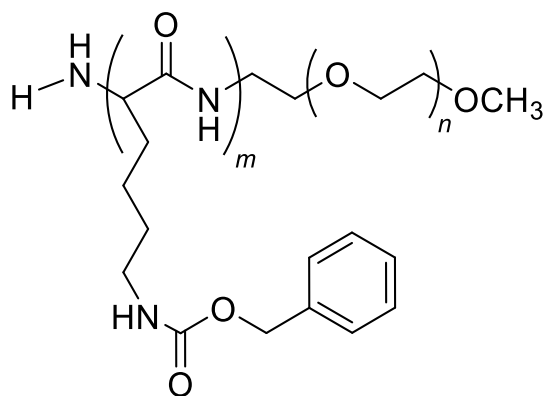
17. Համապոլիմեր **3**-ի ^1H ՄՄՌ/NMR սպեկտրը ներկայացված է (DMSO- d_6 , 60 °C, 500 ՄՀց) Նկ. 1-ում: Օգտագործեք որոշ կամ բոլոր ՄՄՌ կլանման ազդանշանները, որոնց մակերեսները բերված են Աղյուսակ 2-ում, Հաշվարկեք M_n -ը, օգտագործելով 2-րդ հարցում ստացված n -ի արժեքը: Ձեր հաշվարկներում օգտագործված համապատասխան ատոմային խումբ(եր)ը շրջանագծեք և **սովեք** դրանց համապատասխան նշանակումը (α , β , ...).



Աղյուսակ 2

կլանում	մակերես
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622

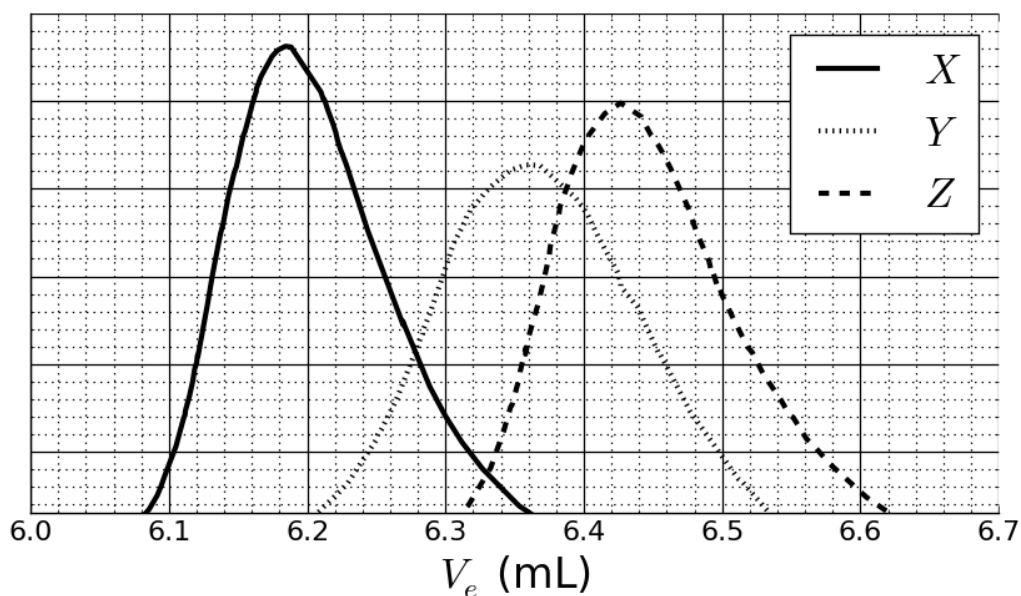
Նկ. 1 – * նշված կլանումներին համապատասխանում է լուծիչը և ջուրը:



$$M_n = \mathbb{M}_n^{-1}$$

Պատասխանը տալ ստորկետից հետո երկու թվի ճշտությամբ

Ռեակցիան **1**-ինը **2**-ի հետ տարվում է 40 °C-ում 20 ժամ անց ստացվում է համապոլիմեր **3a**, 25 ժամ անց **3b**, 30 ժամ անց **3c**. Նկ. 2-ում բերված է **size-exclusion chromatography**/քրոմատոգրաֆիայի (SEC) փորձնական տվյալները



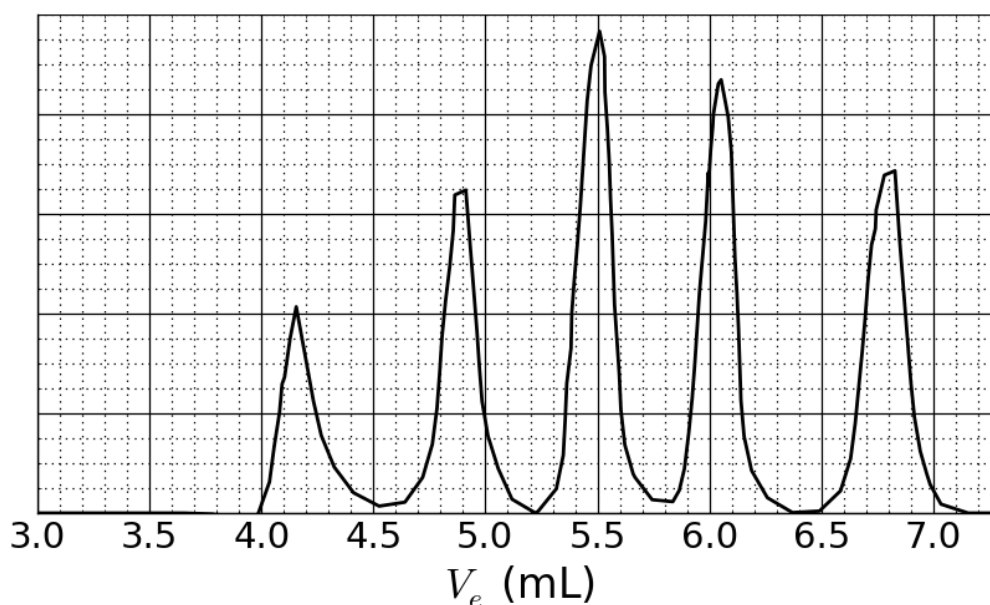
Նկ. 2 – **3a**, **3b** և **3c** SEC քրոմատոգրամի ֆունկցիա էլուացման ծավալից, V_e .

18. **Նշել** Նկ. 2-ում պատկերված համապատասխան համապոլիմերների **3a**, **3b** and **3c** ազդանշանները.

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

Քրոմատոգրամի կալիբրման համար ուսումնասիրվել է հայտնի զանգվածներով ստանդարտ պոլիմերների խառնուրդ (3, 30, 130, 700 և 7000 կգ մոլ⁻¹) (Նկ. 3).

Մոլյար զանգվածի լոգարիթմը՝ $\log$, ունի ուղիղ կախվածություն էլուացման ծավալից՝ V_e :

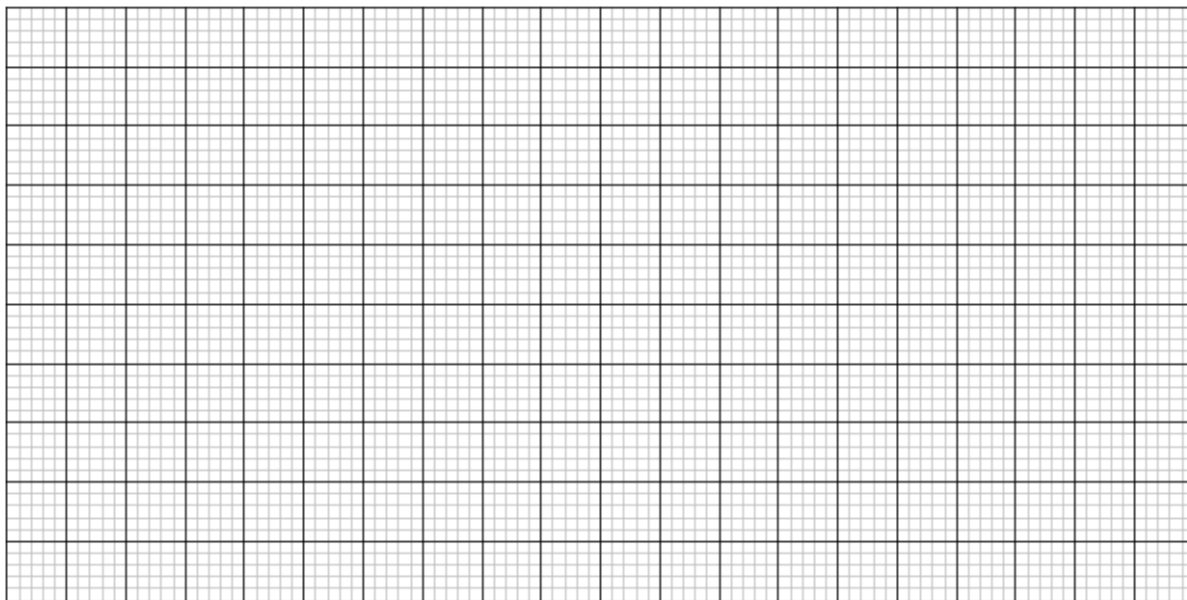


Նկ. 3 – ստանդարտ խառնուրդի SEC chromatogram/քրոմատոգրամ:

19. SEC-ի հիման վրա որոնք բերված են Նկ. 2 և 3, **Որոշել** V_e որը համապատասխանում X կորին և օգտագործել դա որպեսզի **գնահատել** երկրորդ բլոկի m պոլիմերման աստիճանը: **Մանրամասներ** ձեր հաշվարկները, դուք կարող եք օգտագործել հաշվիչ կամ առուցել գրաֆիկ:

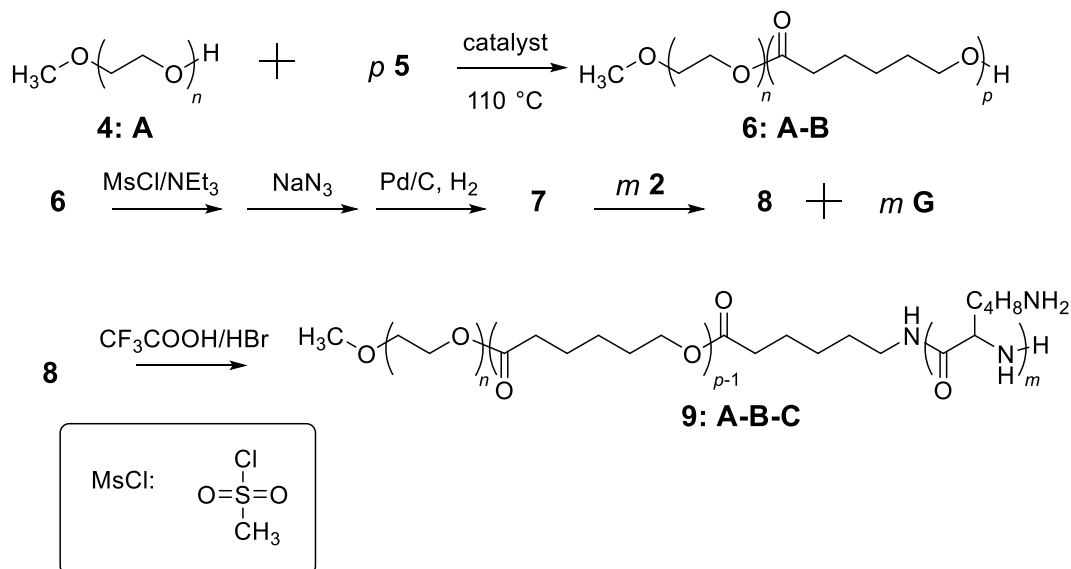
 $V_e =$

մլ


 $m =$

Տրիբլոկ համապոլիմերի սինթեզ/Triblock copolymer synthesis

Կենսաբանությունում կիրառելու համար, միցելների ստացման համար, տրիբլոկ համապոլիմերը **9** կարելի է սինթեզել ներմուծելով մեջտեղի բլոկը՝ **B**, **5** մոնոմերի կիրառմամբ:



20. Գծել **5**, **7** և **8** բանաձևերը

5 (բացի **6` A-B** -ից այլ արգասիք չի առաջանում)

7 (զազը առաջանում է վերջին փուլում)

8

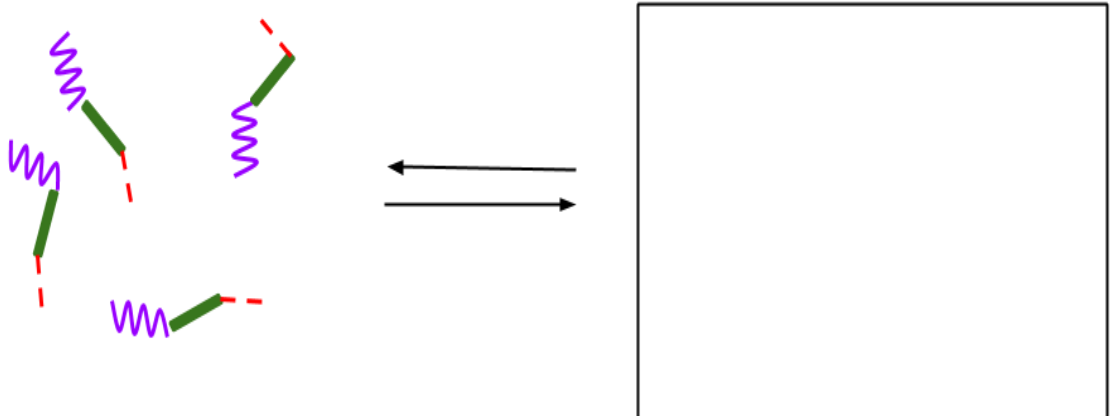
21. Ամֆիֆիլ բոլկ համապոլիմերները, ինչպիսիք են **9՝ A-B-C**, կարող են օգտագործվել բժշկական կարիքների համար, քանի որ դրանք ինքնակարգավորվում են միջավայրի ձևով ջրում ($\text{pH} = 7$), որոնք կարելի է օգտագործել որպես դեղերի կրիչներ: **Համապատասխանեցրեք** համապոլիմերի յուրաքանչյուր բոլկին իր հատկությունը: **Գծեք** միայն չորս պոլիմերից բաղկացած միջավայր կառուցվածքը:

A:	☐ հիդրոֆոր	☐ հիդրոֆիլ
B:	☐ հիդրոֆոր	☐ հիդրոֆիլ
C:	☐ հիդրոֆոր	☐ հիդրոֆիլ

A 

B 

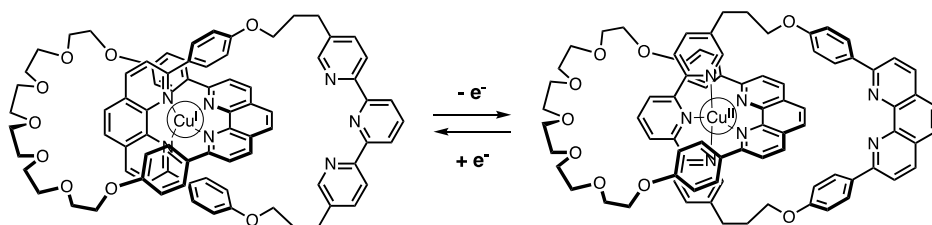
C 



Խնդիր T7: [2]catenane-ում շրջանաձև շարժում

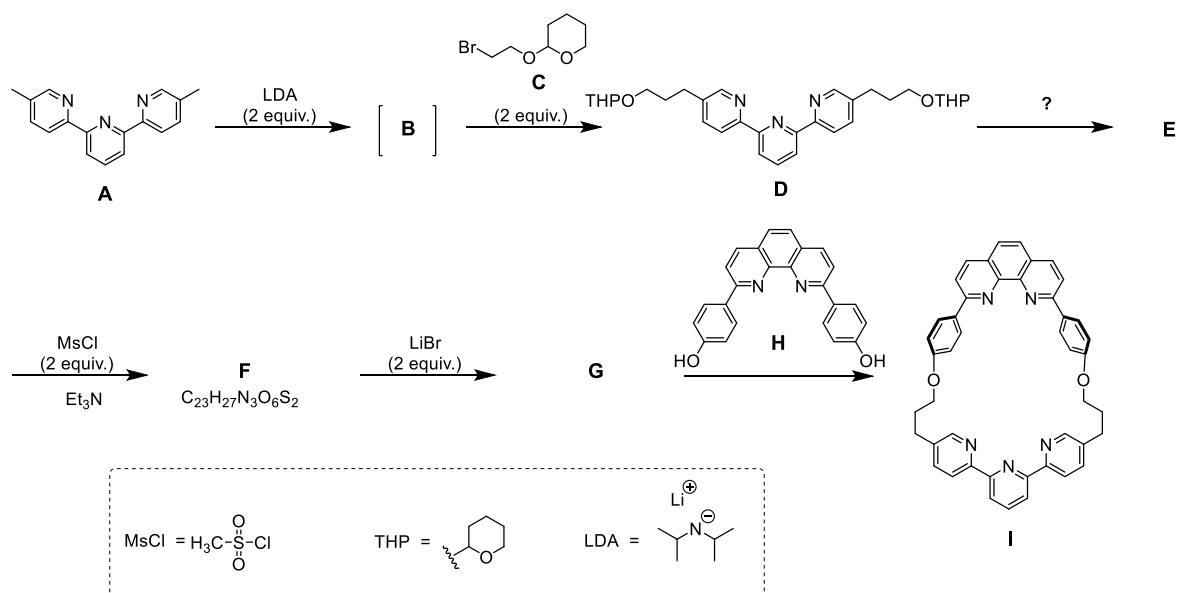
Խնդիր T7 6%	Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	ընդամենը
	Միավոր	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	Գնահատական												

2016-ին Nobel Prize քիմիայում շնորհվել է J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart և B. L. Feringa "մոլեկուլյար մեքենաների գծագրման և սինթեզի համար". Դրա օրինակ է հանդիսանում [2]catenane, մոլեկուլ, որը պաղկացած է երկու փոխկապակցված օղակներից: Այս համակարգում մակրոմոլեկուլներից մեկը պարունակում է ֆենանտրոլին (բիդենտատ/երկատամ) լիգանդ, իսկ մյուսը պարունակում է երկու լիգանդ՝ ֆենանտրոլին և տերափրիդին (տրիդենտատ/եռատամ) լիգանդներ: Պղնձի իոնը կոորդինացվում է յուրաքանչյուր մակրոցիկլի մեկ լիգանդի հետ: Կախված պղնձի օքսիդացման աստիճանից (+I կամ +II), առաջանում են երկու կոնֆիգուրացիաներ (Նկ. 1).



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

Մակրոցիկլի սինթեզը ներկայացված է ստորև.



1. **Գծել** B-ի կառուցվածքը:

B2. **Գծել E, F և G կառուցվածքները.****E****F****G**3. **Նշել** ռեակցիայի պայման(ներ)ը, որի օգնությամբ E-ից կստացվի D:

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

4. Ինչ նպատակով է օգտագործվում MsCl սինթեզի ստրատեգիայում:

- ☐ որպես հեռացող խումբ
- ☐ որպես պաշտպանիչ խումբ
- ☐ որպես դեզակտիվացնող խումբ
- ☐ որպես ուղորդող խումբ

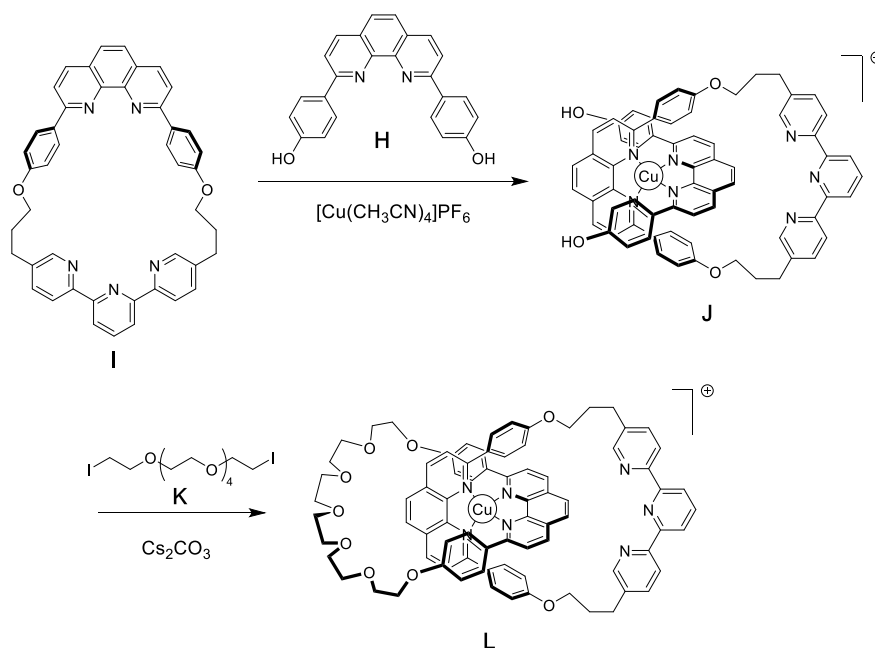
5. **G**-ին ստանում են **F** և LiBr միջև փոխազդեցությունը իրականացնելիս ագետոնի միջավայրում: Այս ռեակցիան հանդիսանում է.

- ☐ Էլեկտրոֆիլ արոմատիկ տեղակայում
- ☐ նուկլեոֆիլ արոմատիկ տեղակայում
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **Գծել** $\text{F} \rightarrow \text{G}$ ռեակցիայի արագությունը որոշող փուլի միջանկյալ մասնիկի 3D պատկերը: Ցույց տվեք միայն մեկ ռեակցիոն կենտրոնի վրա: Հիմնական ածխածնային շղթան կարելի է ներկայացնել R խմբով:

Միջանկյալ վիճակ.

[2]catenane **L** սինթեզում օգտագործվում է պղնձի կոմպլեքսի template effect-ը (այս էֆեկտը հնարավորություն է տալիս մեծացնել երկրորդ մակրոցիկլի ստացման ելքը).



7. **Գրեք** Cu(0) հիմնական վիճակի ամբողջական էլեկտրոնային բանաձևը: **Տվեք** Cu օքսիդացման աստիճանը **J** կոմպլեքսում և **գրեք** Cu ազատ իոնի էլեկտրոնայի բանաձևը, որը համապատասխանում է **J**-ին:

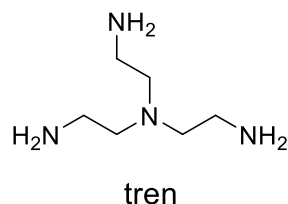
Cu(0) էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիան
Cu օքսիդացման աստիճանը J -ում:
Cu էլեկտրոնային կոնֆիգուրացիան J -ում:

8. **Նշեք** **L** պղնձի իոնի ճիշտ երկրաչափական ձևը: Ենթադրելով պղնձի կենտրոնի շուրջ լիզանդների իդալական դասավորվածությունը, **գծեք** բյուրեղական դաշտի տեսության համաձայն **d** օրբիտալների ճեղքված: **Լրացրեք** օրբիտալային դիագրամը. **Տվեք** այս կոմպլեքսի համար սպինի (**S**) մաքսիմալ արժեք:

L-ում Cu-ի երկրաչափական ձևն է
☐ Ութանիստ/օկտաէդրալ/Octahedral
☐ Քառանիստ/տետրաէդրալ/Tetrahedral
☐ Քառակուսի պլանար/Square planar
☐ Տրիգոնալ երկբրգային/Trigonal bipyramid
Ճեղքված և լրացված d օրբիտալներ.
S =

9. **Նշեք** այն միացություն(ներ)ը, որոնք կարող են դուրս մղել պղնձի իոնը L-ից որպեսզի ստացվի ազատ [2]catenane-ն.

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



[2]catenane **L**-ում պղնձի իոնը կարող է հանդես գալ երկու օքսիդացման աստիճանով (+I) կամ (+II), և ամեն մեկը առանձին ունեն իրենց կոորդինացիոն ոլորտը/սֆերան/շրջապատը (քառա/տետրա- կամ հնգա/պենտա-կոորդինացում, համապատասխանաբար)։

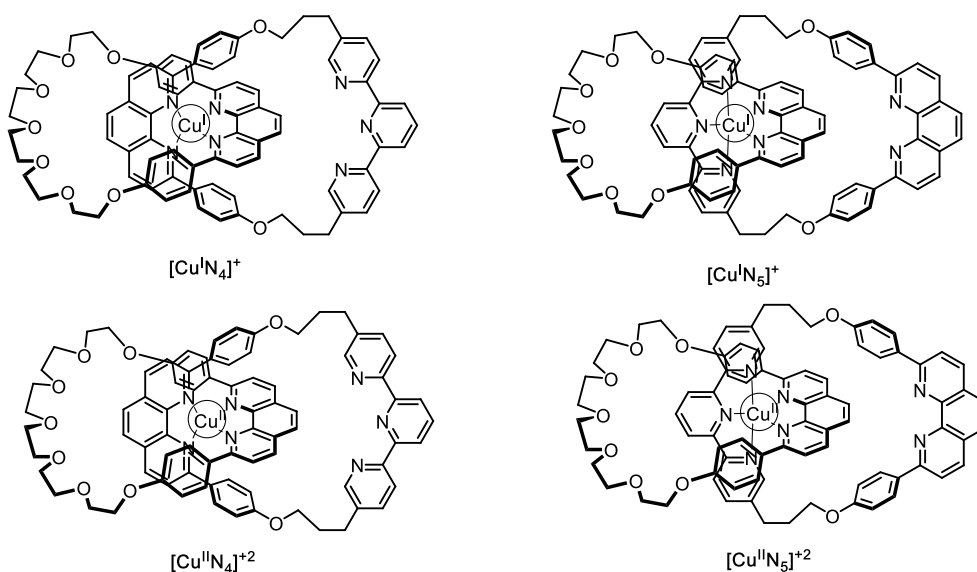


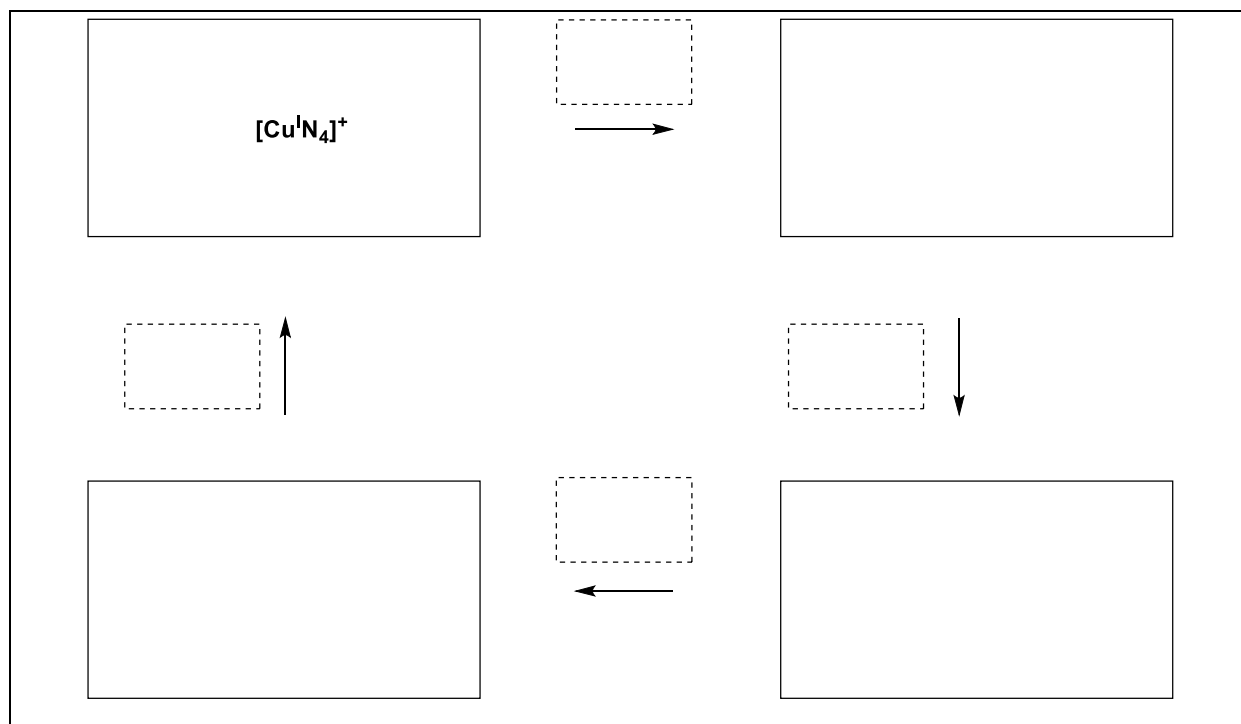
Fig. 2 – [2]catenane **L** վիճակներ

Cu(I) կոմպլեքսների կայունությունը կարելի է որոշել համեմատելով դրանց էլեկտրոնային կառուցվածքը ազնիվ գազերի էլեկտրոնային կառուցվածքի հետ։

10. **Լրացրեք** բացթողումները թվով կամ պտիչկայով.

$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4]^+$ կոմպլեքսը մետաղի ոլորտում պարունակում է ... էլեկտրոններ:
 $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5]^+$ կոմպլեքսը մետաղի ոլորտում պարունակում է ... էլեկտրոններ:
 $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4]^+$ կոմպլեքսը ☐ ավելի / ☐ քիչ կայուն է քան $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5]^+$ կոմպլեքսը.

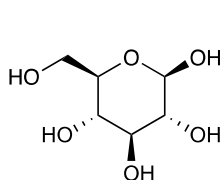
11. **Լրացնել** հոծ ուղանկյունիներում Նկ. 2 պատկերված համապատասխան կոմպլեքսները և **ավարտել** հաջորդականությունը որպեսզի կարանաք կառավարել համակարգի էլեկտրաքիմիան, կետագծերով ուղղանկյունիներում օգտագործել հետևյալ նշանակումները՝ (պտույտ), $+e^-$, $-e^-$:



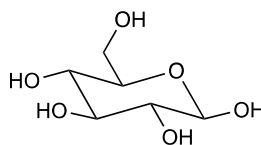
Խնդիր T8 6%	Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Ընդամենը
	Միավոր	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Գնահատական																

Խնդիր T8: Ինոզիտոլի/Inositol-ի նույնականացում և սինթեզ

Այս խնդրում դուք պետք է որոշեք “3D կառուցվածքը” և “պերսպեկտիվ բանաձևը” ինչպես նշված է ստորև β -գլյուկոզի համար:



3D structure



perspective formula

Inositol-ը դա ցիկլոհեքսան-1,2,3,4,5,6-հեքսոլն է: Այս վեցանդամանի կարբոցիկլերից որոշները, մասնավորապես *միո-ինոզիտոլ/myo-inositol*, մասնակցում են մի շարք կենսաբանական պրոցեսներին:

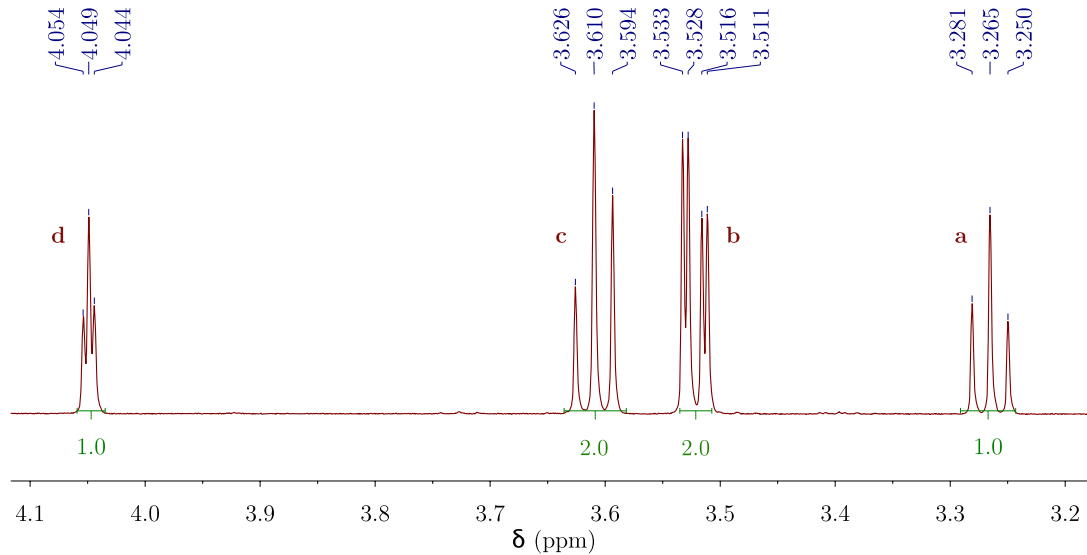
միո-ինոզիտոլ/myo-inositol կառուցվածք,

1. **Գծել** inositol-ի կառուցվածքային բանաձևը, բացթողնելով ստերեոքիմիական:

Այս մոլեկուլների ընտանիքը պարունակում է 9 տարբեր ստերեոիզոմերներ, այդ թվում էնանտիոմերներ:

2. **Գծել** օպտիկապես ակտիվ բոլոր ստերեոիզոմերների 3D կառուցվածքները

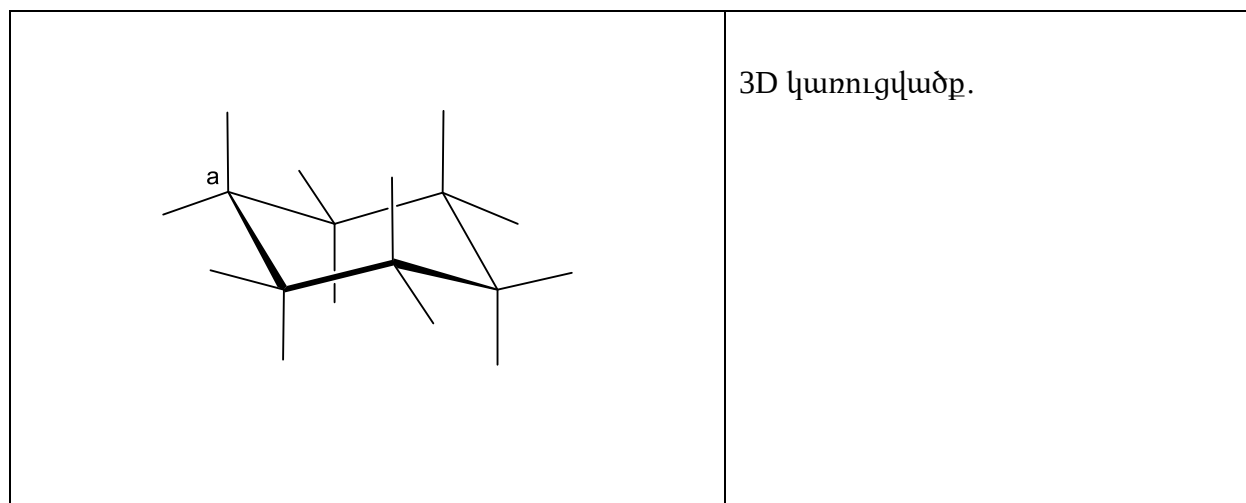
Այստեղ ուսումնասիրվում է սպեցիֆիկ ինոզիտոլի, որի անուն է միո-ինոզիտոլ, կառուցվածքը: Միայն մեկ բազկաթոռ/chair կոնֆորմերն է գերակշռում և կառուցվածքը կարելի է դուրս բերել դրա ^1H ՄՄՌ/NMR սպեկտրից. Սպեկտրը գրանցված է 600 MHz հաճախության տակ D_2O -ում. Այլ տիպի ազդանշաններ/ կլանման շերտեր այդ միացության սպեկտրում չի գրանցվել: Սպեկտրի ներքևում բերված են կլանման շերտերի ինտեգրալները:



3. **Տալ** միո-ինոզիտոլ նմուշում գերակշռող ածանցյալի մոլեկուլային բանաձևը, հաշվի առնելով ^1H ՄՄՌ/NMR սպեկտրում առկա պրոտոնների թիվը.

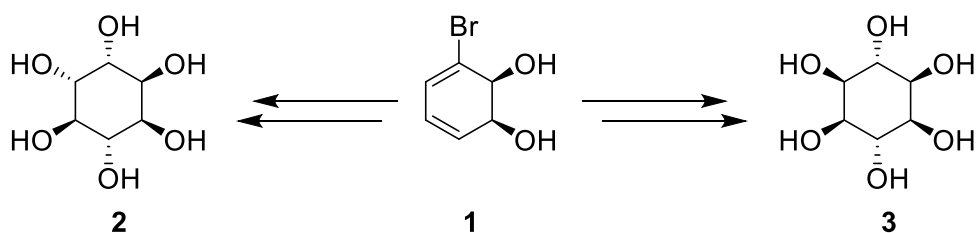
4. Հնվելով պրոտոնների ազդանշանների թվից և ինտեգրալներից, **սվեք** սիմետրիայի հարթության թիվը որոնք առկա են այս մոլեկուլում:

5. **Աավարտեք** ստորև բերված *myo*-inositol-ի առավել կայուն կոնֆորմերի պերսպեկտիվ բանաձևը: Այնուհետև **նշեք** համապատասխան ջրածնի ատոմները (**a**, **b**, **c** կամ **d**) վերը նշված ՄՄՌ/NMR սպեկտրին համապատասխան. **a** Պրոտոնը պետք է միացված լինի **a** ածխածնին ինչպես նշված է ստորև: **Գծեք** դրա 3D կառուցվածքը.



Ինոզիտոլի/inositol-ի սինթեզ

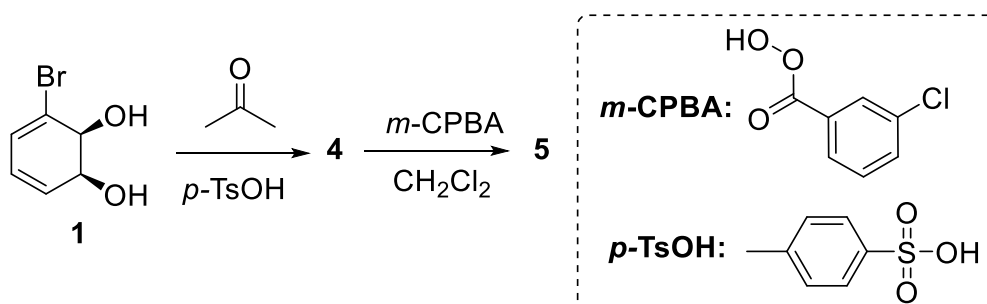
Բժշկական նպատակներով մեծ քանակությամբ սինթեզվում են որոշ ինոզիտոլի ֆոսֆատներ։ Մենք ուսումնասիրելու ենք ինոզիտոլի 2 սինթեզը բրոմոդիոլից **1**։

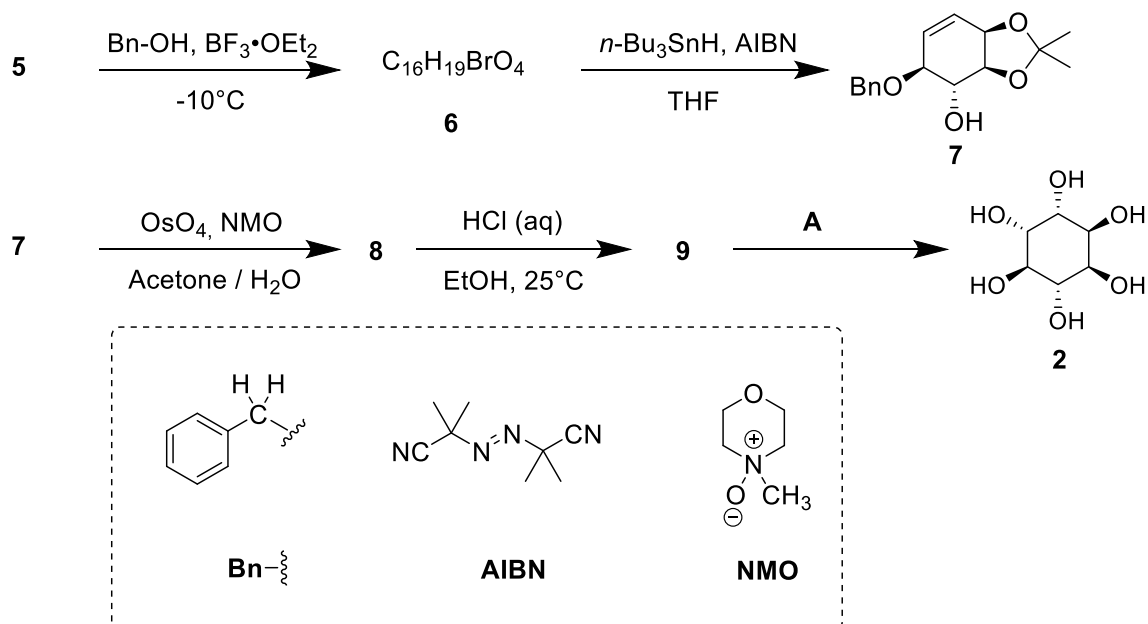


6. Նշել 2-ի և 3-ի ճիշտ կառուցվածքային փոխհարաբերություն(ներ)ը։

- | |
|---|
| ☐ Էնանտիոմերներ
☐ Էպիմերներ/epimers
☐ դիաստերեոմերներ/diastereomers
☐ ատրոպիզոմերներ/atropoisomers |
|---|

Ինոզիտոլ 2 ստացվում է 7 փուլով միացություն 1-ից։

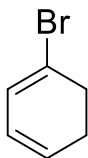




7. Գծել 4-ի 3D կառուցվածքը

4

8. 5 Միացության առաջացում տեղի է ունենում առավել մեծ էլեկտրոնային խտությամբ կրկնակի կապի մասնակցությամբ: Դիտարկեք ստորև բերված 1-բրոմ-1,3-ցիկլոհեքսադիենի կառուցվածքը, որը հանդիսանում է **4-ի** սուբստրատ/եղանյութ: **Շրջանագծեք** այն կրկնակի կապը, որը ունի առավել մեծ էլեկտրոնային խտություն: **Ցույց տվեք** բոլոր այն էլեկտրոնային էֆեկտները, որը պայմանավորում է բրոմը:



9. **Գծել** 5-ի հիմնական/major դիաստերեոմերի 3D կառուցվածքը

5

10. **Տվեք** 5 միացության հնարավոր ստերեոիզոմերների ընդհանուր թիվը, որոնք կարող են ստացվել էնանտիոմեր մաքուր միացություն 1-ից:

11. 5 $\rightarrow$ 6 փուլի համար, կարելի է ստանալ նույն մոլեկուլային բանաձևով այլ միացություն, նշանակենք 6', can be produced. **Գծեք** 6 և 6' 3D կառուցվածքները

6

6'

12. **Գծել** 8 և 9 հիմնական/major դիաստերեոմերների 3D կառուցվածքները.

8

9

13. Ընտրեք 2-ի ստացման համար ճիշտ **A** պայմանը

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

14. Եթե բրոմը չլինի **1** միացության մեջ, **2**-ից զատ կառաջանա այլ ստերեոիզոմեր: Ընդունել, որ ստերեոսելեկտիվ ռեակցիաները, որոնք տեղ են գտել այս սինթեզում կլինեն անփոփոխ և հաջորդող ռեակցիաներում էկվիվալենտները/համարժեքները նույն են ինչ **2**-ի համար: **Գծեք** այդ ստերեոիզոմերի 3D կառուցվածքը և **նշեք** կապը **2**-ի հետ:

- ☐ էնանտիոմեր/enantiomers
- ☐ էպիմեր/epimers
- ☐ դիաստերեոմեր/diastereoisomers
- ☐ ատրոպիզոմեր/atropoisomers

15. **1**-ից **2**-ի սինթեզի ժամանակ, **նշեք** պաշտպանիչ/protecting կամ ուղղորդող/directing խմբերի հեռացման փուլերը.

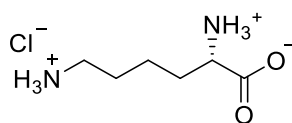
- ☐ **1** → **4**
- ☐ **4** → **5**
- ☐ **5** → **6**
- ☐ **6** → **7**
- ☐ **7** → **8**
- ☐ **8** → **9**
- ☐ **9** → **2**

Խնդիր T9 7%	Հարց	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Ընդամենը
	Միավոր	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Գնահատական														

Խնդիր T9: Լևոբուլափլացինի/levobupivacaine սինթեզ

Մաս I.

Տեղային անզգայացնող բուլափլացինը (Marcaine ապրանքանիշ) ընդգրկված է Համաշխարհային առողջապահության կազմակերպության ցանկում: Չնայած նրան, որ այս դեղամիջոցը օգտագործվում է ռացեմիկ խառնուրդի ձևով, ցույց է տրվել, որ բուլափլացինի, լևոբուլափլացինի, էնանտիոմերներից մեկը հանդիսանում է ավելի քիչ կարդիոտոկսիկ, հետևաբար ավելի անվտանգ քան ռացեմատը: Լևոբուլափլացինը կարելի է սինթեզել բնական ամինաթթու L-լիզինից:



L-Lysine hydrochloride

L-լիզին հիդրոքլորիդ

- Նշեք** L-լիզին հիդրոքլորիդի ստերեոգեն կենտրոնի բացարձակ կոնֆիգուրացիան և հիմնավորեք ձեր պատասխանը՝ դասավորելով տեղակալիչները ըստ ավագության:

Կոնֆիգուրացիա	Ավագություն $1 > 2 > 3 > 4$:
☐ R	
☐ S	

- L- նախդիրը L-լիզինում արտահայտում է համեմատական կոնֆիգուրացիան: **Ընտրեք** բոլոր ճիշտ պնդումները.

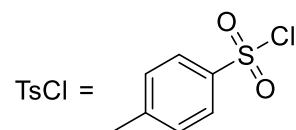
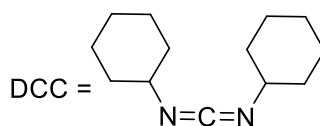
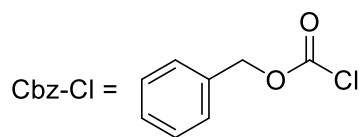
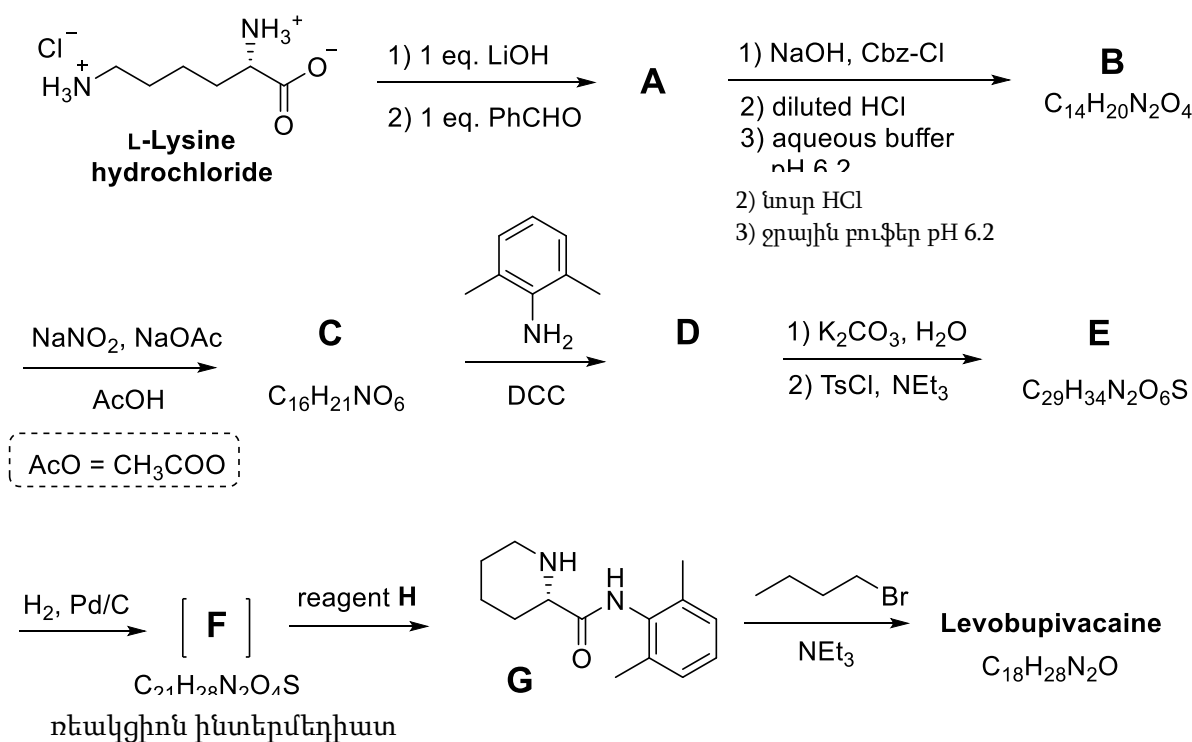
- ☐ Բոլոր բնական L-ամինաթթուները բևեռացված լույսը պտտում են դեպի ձախ/ձախապտտող են.
- ☐ Բնական L-ամինաթթուները կարող են լինել ինչպես ձախապտտողներ, այնպես էլ աջապտտողներ:
- ☐ Բոլոր բնական L-ամինաթթուները (S) են:
- ☐ Բոլոր բնական L-ամինաթթուները (R) են:

Հաճախ, մենք ուզում ենք, որ L-լիզինի միայն մեկ ամինոխումբը փոխազդի: Cu^{2+} աղը հիմնային լուծույթի ավելցուկում ընտրողաբար պաշտպանում է մեկ ամինոխումբը: Կոմպլեքսի առաջացումից հետո, միայն ոչ կոորդինացված NH_2 խումբն է հասանելի ռեակցիայի համար:

3. Հաշվի առնելով, որ L-լիզինը հանդիսանում է բիոենտանտ/երկատամ լիզանդ և դրա երկու մոլեկուլը կոորդինացվում է մեկ Cu^{2+} իոնի հետ ջրային հիմքի ներկայությամբ, **Գծեր** այդ կոմպլեքսի բանաձևը:

Կոմպլեքս

Ի երջանկություն, լեոբուպիվակաինի սինթեզում, որը բերված է ստորև, նույն ամինո խումբը ընտրոցաբար փոխազդում է առանց Cu^{2+} աղի:



Այս պահից, դուք կարող եք օգտագործել սխեմայում օգտագործվող հապավումները:

4. **Գծեք A** միացության կառուցվածքը, ինչպես նաև չմոռանալ նշել ստերեոզենությունը.

A

5. L-Լիզինի ձևափոխումը **A** դա (**ընտրեք** ճիշտ պատասխան(ներ)ը):

- ☐ Էնանտիոստերեկտիկ ռեակցիա է:
- ☐ Էնանտիոսպեցիֆիկ ռեակցիա է:
- ☐ ռեգիոստերեկտիկ ռեակցիա է:

6. **Գծեք B–F** միացությունների կառուցվածքները, ինչպես նաև չմոռանալ նշել ստերեոզենությունը

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. Ո՞րն է դերը DCC-ի $C \rightarrow D$ ձևափոխման ժամանակ?

- ☐ Հանդիսանում է ամինո խմբի պաշտպանիչ խումբ:
- ☐ Հանդիսանում է հիդրօքսիլ խմբի պաշտպանիչ խումբ:
- ☐ Ամիդային կապի առաջացման ակտիվ ագենտ:

8. TsCl օգտագործումը սինթեզում հնարավորություն է տալիս.

- ☐ Նուկլեոֆիլ տեղակալել ամինո խումբը:
- ☐ Էլեկտրոֆիլ տեղակալել ամինո խումբը:
- ☐ Նուկլեոֆիլ տեղակալել հիդրօքսիլ խումբը:
- ☐ Էլեկտրոֆիլ տեղակալել հիդրօքսիլ խումբը:

9. **Նշեք** բոլոր հնարավոր այն ռեագենտները որոնք կարելի է օգտագործել որպես **H** ռեագենտ.

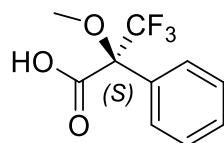
- | | |
|--|--|
| ☐ diluted/նոսր HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K_2CO_3 | ☐ H_2SO_4 |
| ☐ diluted/նոսր $KMnO_4$ | ☐ diluted/նոսր NaOH |
| ☐ $SOCl_2$ | ☐ PCl_5 |

10. **Գծեք** Levobupivacaine կառուցվածքը, ինչպես նաև չմոռանալ նշել ստերեոգենությունը:

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

Մաս II.

levobupivacaine պահանջում է էնանտիոմերապես մաքուր L-լիզինի օգտագործում: Ամինաթթուների էնանտիոմեր մաքրության տարածված եղանակ է դրանց ձևափոխումը ամիդի Mosher's acid/Մոշերի թթվի օգտագործմամբ (ստորև բերված է (S) իզոմերի բանաձևը):



(S)-Mosher's acid

11. **Գծել** առաջացող ամիդի բանաձևը, որը առաջանում է L-լիզինի α-ամինո խմբի ածանցավորումից/տեղակալումից (S)-Mosher's թթվով: Հստակ ցույց տալ ամեն մի քիրալ կենտրոնի ստերեոքիմիան:

12. **Քանի՞ հատ արգասիք** կառաջանա ռացեմիկ լիզինի և (S)-Mosher's թթվի փոխազդեցությունից (ընդունել, որ տեղակալումը իրականացվում է միայն α-ամինո խմբի մոտ):

- ☐ Երկու դիաստերեոիզոմերներ:
☐ Չորս դիաստերեոիզոմերներ:
☐ Երկու էնանտիոմերների ռացեմիկ խառնուրդ:
☐ Չորս միացություն՝ երկու էնանտիոմերներ և երկու դիաստերեոիզոմերներ:

13. **Ընտրել** այն մեթոդ(ներ)ը, որոնց օգնությամբ կարելի է որոշել (S)-Mosher's թթվով մոդիֆիկացնելուց հետո լիզինի էնանտիոմերային մաքրություն.

- ☐ ՄՄՌ/NMR սպեկտրոսկոպիա:
☐ Հեղուկային քրոմատոգրաֆիա:
☐ Մաս սպեկտրոսկոպիա:
☐ ՈւՄ-տես/UV-vis սպեկտրոսկոպիա: