

FIN-1 C-0 C-1

FIN-1 C-0 C
Aku Hertell

IChO
General instructions
Cover sheet

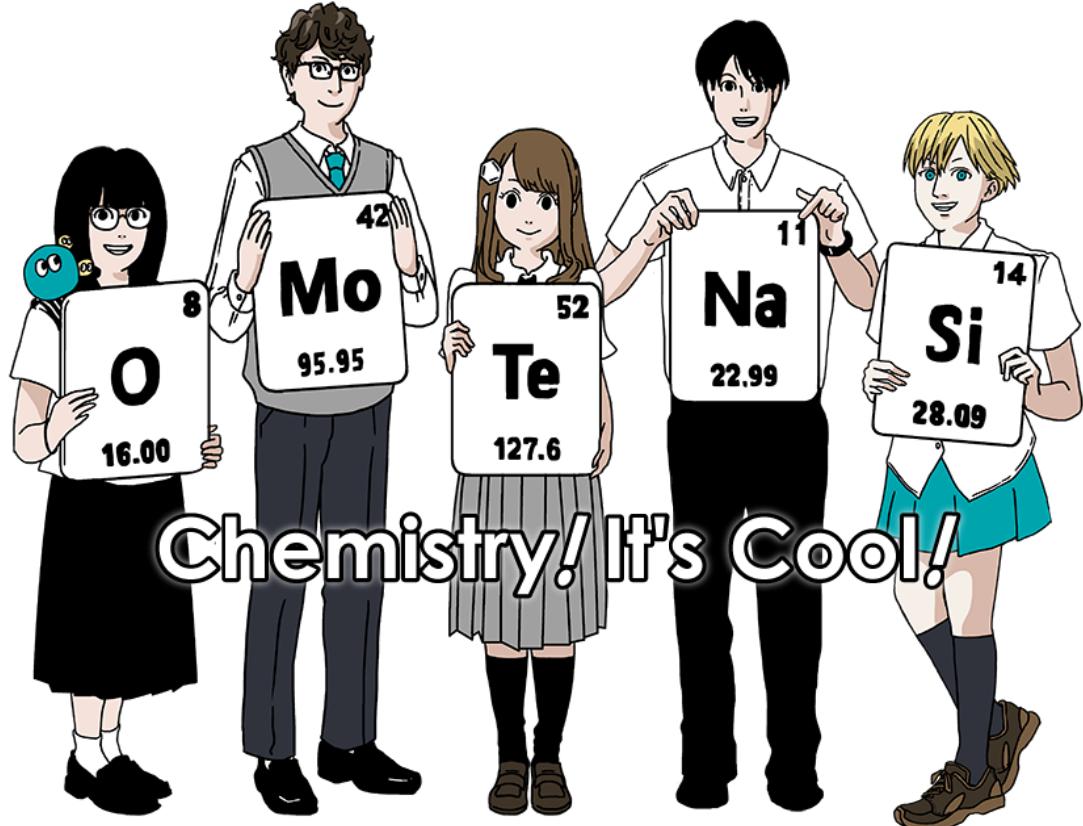
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July - 2nd August, 2021

<https://www.icho2021.org>



General Instruction

- You are allowed to use only pen to write the answer.
- Your calculator must be non-programmable.
- This examination has **9 problems**.
- You can solve the problems in any order.
- You will have **5 hours** to solve all problems.
- You can **begin** working only after the **START** command is given.
- All results must be written in the appropriate answer boxes with pen on the **answer sheets**. Use the back of the question sheets if you need scratch paper. Remember that answers written outside the answer boxes will not be graded.
- Write relevant calculations in the appropriate boxes when necessary. Full marks will be given for correct answers only when your work is shown.
- The invigilator will announce a **30-minute** warning before the **STOP** command.
- You **must stop** working when the **STOP** command is given. Failure to stop writing will lead to the nullification of your examination.
- The official English version of this examination is available on request only for clarification.
- You are not allowed to leave your working place without permission. If you need any assistance (broken calculator, need to visit a restroom, etc), raise your hand and wait until an invigilator arrives.

GOOD LUCK!

Problems and Grading Information

| | Title | Total Score | Percentage |
|--------------|--|-------------|------------|
| 1 | Hydrogen at a Metal Surface | 24 | 11 |
| 2 | Isotope Time Capsule | 35 | 11 |
| 3 | Lambert–Beer Law? | 22 | 8 |
| 4 | The Redox Chemistry of Zinc | 32 | 11 |
| 5 | Mysterious Silicon | 60 | 12 |
| 6 | The Solid-State Chemistry of Transition Metals | 45 | 13 |
| 7 | Playing with Non-benzenoid Aromaticity | 36 | 13 |
| 8 | Dynamic Organic Molecules and Their Chirality | 26 | 11 |
| 9 | Likes and Dislikes of Capsules | 23 | 10 |
| Total | | 100 | |

Physical Constants and Equations

Constants

| | |
|---|--|
| Speed of light in vacuum | $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ |
| Planck constant | $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$ |
| Elementary charge | $e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$ |
| Electron mass | $m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$ |
| Electric constant (permittivity of vacuum) | $\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ |
| Avogadro constant | $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| Boltzmann constant | $k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ |
| Faraday constant | $F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ |
| Gas constant | $R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ |
| Unified atomic mass unit | $u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$ |
| Standard pressure | $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ |
| Atmospheric pressure | $p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ |
| Zero degree Celsius | $0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$ |
| Ångstrom | $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ |
| Picometer | $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ |
| Electronvolt | $1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$ |
| Part-per-million | $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$ |
| Part-per-billion | $1 \text{ ppb} = 10^{-9}$ |
| Part-per-trillion | $1 \text{ ppt} = 10^{-12}$ |
| pi | $\pi = 3.141592653589793$ |
| The base of the natural logarithm (Euler's number) | $e = 2.718281828459045$ |

Equations

| | |
|--|---|
| The ideal gas law | $PV = nRT$, where P is the pressure, V is the volume, n is the amount of substance, T is the absolute temperature of ideal gas. |
| Coulomb's law | $F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$, where F is the electrostatic force, $k_e (\simeq 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ is Coulomb's constant, q_1 and q_2 are the magnitudes of the charges, and r is the distance between the charges. |
| The first law of thermodynamics | $\Delta U = q + w$, where ΔU is the change in the internal energy, q is the heat supplied, w is the work done. |
| Enthalpy H | $H = U + PV$ |
| Entropy based on Boltzmann's principle S | $S = k_B \ln W$, where W is the number of microstates. |
| The change of entropy ΔS | $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, where q_{rev} is the heat for the reversible process. |
| Gibbs free energy G | $G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, where K is the equilibrium constant, z is the number of electrons, E° is the standard electrode potential. |
| Reaction quotient Q | $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ For a reaction $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$, where $[A]$ is the concentration of A. |

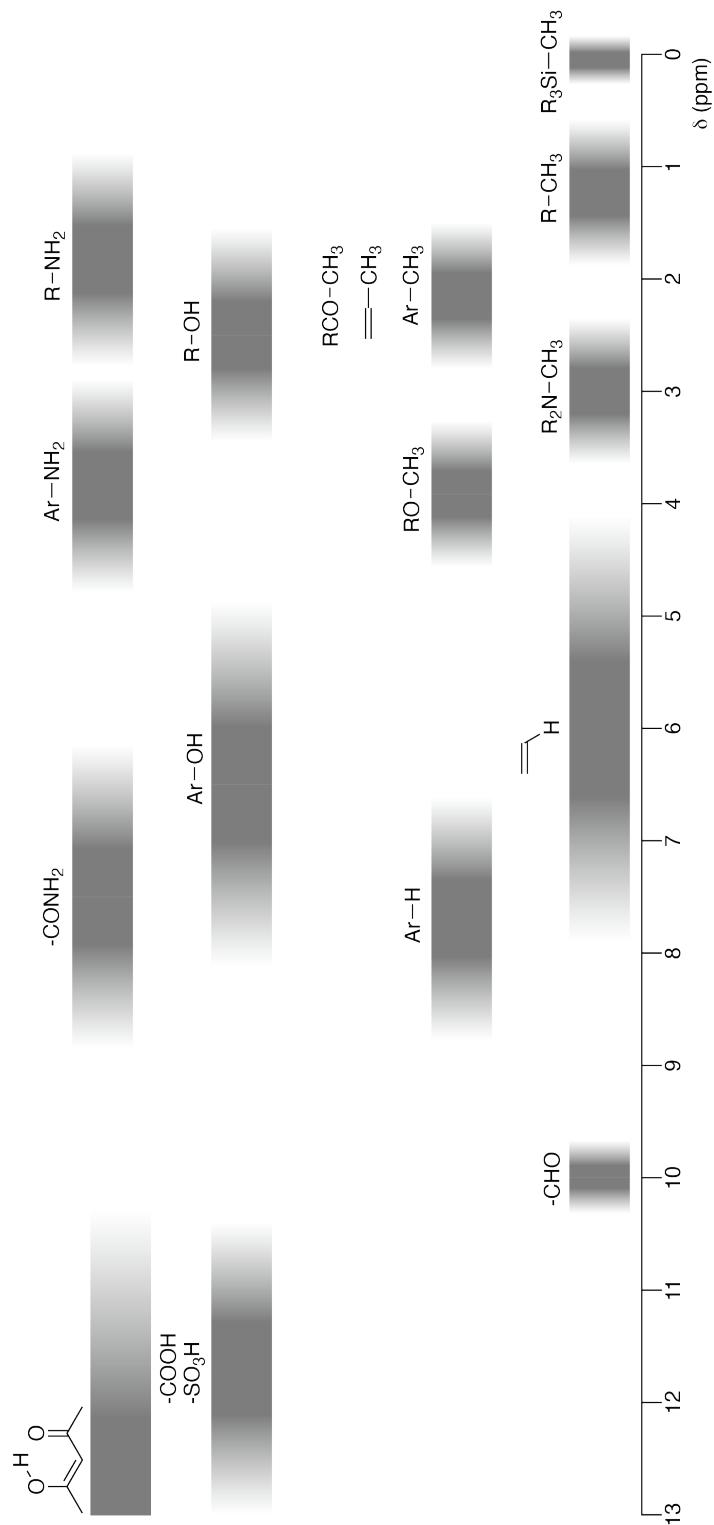
| | |
|---|---|
| Heat change Δq | $\Delta q = nc_m\Delta T$, where c_m is the temperature-independent molar heat capacity. |
| Nernst equation for redox reaction | $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$, where C_{ox} is the concentration of oxidized substance, C_{red} is the concentration of reduced substance. |
| Arrhenius equation | $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, where k is the rate constant, A is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy. $\exp(x) = e^x$ |
| Lambert-Beer equation | $A = \varepsilon lc$, where A is the absorbance, ε is the molar absorption coefficient, l is the optical path length, c is the concentration of the solution. |
| Henderson-Hasselbalch equation | For an equilibrium $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, where equilibrium constant is K_a , $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$ |
| Energy of a photon | $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, where ν is the frequency, λ is the wavelength of the light. |
| The sum of a geometric series | When $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$ |
| Approximation equation that can be used to solve problems | When $x \ll 1$, $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$ |



Periodic Table

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|--|--|--|---|--|---|---|---|---|---|--|--|--|---|---|--|--|--|---|--|--|---|--|---|--|--|---|---|---|---|---|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1 H Hydrogen 1.008 | 3 Li Lithium 6.968 | 4 Be Beryllium 9.012 | 11 Na Sodium 22.990 | 12 Mg Magnesium 24.306 | 19 K Potassium 39.098 | 20 Ca Calcium 40.078 | 21 Sc Scandium 44.956 | 22 Ti Titanium 47.867 | 23 V Vanadium 50.942 | 24 Cr Chromium 51.996 | 25 Mn Manganese 54.938 | 26 Fe Iron 55.845 | 27 Co Cobalt 58.933 | 28 Ni Nickel 58.693 | 29 Cu Copper 63.546 | 30 Zn Zinc 65.38 | 31 Ga Gallium 69.723 | 32 Ge Germanium 72.630 | 33 As Arsenic 74.922 | 34 Se Selenium 78.971 | 35 Br Bromine 79.904 | 2 He Helium 4.003 | | | | | | | | | | | | | |
| Key: atomic number name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element] | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 37 Rb Rubidium 85.468 | 38 Sr Strontium 87.62 | 39 Zr Zirconium 88.906 | 40 Nd Neodymium 91.224 | 41 Tc Technetium [99] | 42 M Molybdenum 95.95 | 43 Ru Ruthenium 101.07 | 44 Pd Palladium 106.42 | 45 Rh Rhodium 102.906 | 46 Ag Silver 107.888 | 47 Cd Cadmium 112.414 | 48 In Indium 114.818 | 49 Tl Thallium 118.710 | 50 Sn Tin 121.760 | 51 Bi Bismuth 127.60 | 52 Te Tellurium 126.904 | 53 I Iodine 131.293 | 54 Xe Xenon 131.293 | 55 Cs Cesium 132.905 | 56 Ba Barium 137.327 | 57-71 La-Lu Lanthanoids 138.905 | 72 Ta Tantalum 178.49 | 73 Hf Hafnium 180.948 | 74 W Tungsten 183.84 | 75 Re Rhenium 186.207 | 76 Os Osmium 190.23 | 77 Ir Iridium 192.217 | 78 Pt Platinum 195.084 | 79 Au Gold 196.967 | 80 Hg Mercury 200.592 | 81 Tl Thallium 204.384 | 82 Pb Lead 207.2 | 83 Bi Bismuth 208.98 | 84 Po Polonium [210] | 85 At Astatine [210] | 86 Rn Radon [222] |
| 87 Fr Francium [223] | 88 Ra Radium [226] | 89-103 Ac-Lr Actinoids [227] | 104 Db Dubnium [268] | 105 Sg Seaborgium [271] | 106 Bh Bohrium [272] | 107 Ds Darmstadtium [276] | 108 Hs Hassium [277] | 109 Mt Meitnerium [281] | 110 Rg Roentgenium [280] | 111 Cn Copernicium [285] | 112 Nh Nhonium [278] | 113 Fm Flerovium [289] | 114 Lv Livermorium [293] | 115 Ts Tennessine [293] | 116 Og Oganesson [294] | 57-71 La-Lu Lanthanoids 138.905 | 58 Ce Cerium 140.116 | 59 Pr Praseodymium 140.908 | 60 Nd Neodymium 144.242 | 61 Pm Promethium [145] | 62 Sm Samarium 150.36 | 63 Eu Europium 151.964 | 64 Gd Gadolinium 157.25 | 65 Tb Terbium 158.925 | 66 Dy Dysprosium 162.500 | 67 Ho Holmium 164.930 | 68 Er Erbium 167.259 | 69 Tm Thulium 168.934 | 70 Yb Ytterbium 173.045 | 71 Lu Lutetium 174.967 | | | | | |
| 89-103 Ac-Lr Actinoids [227] | 90 Pa Protactinium 232.038 | 91 Th Thorium 231.036 | 92 U Uranium 238.029 | 93 Np Neptunium [237] | 94 Pu Plutonium [239] | 95 Am Americium [243] | 96 Cm Curium [247] | 97 Bk Berkelium [247] | 98 Cf Californium [252] | 99 E Einsteinium [252] | 100 Fm Fermium [257] | 101 Md Mendelevium [258] | 102 No Nobelium [259] | 103 Lr Lawrencium [262] | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

¹H NMR Chemical Shifts



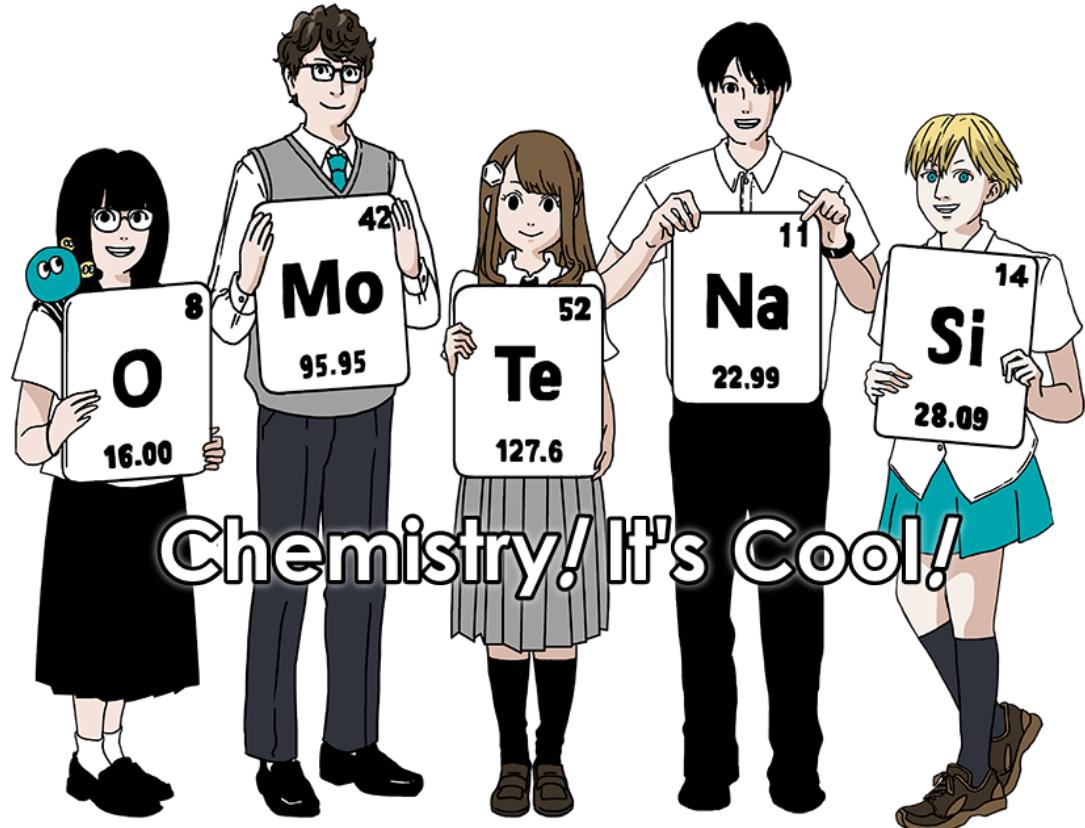
Δδ for one alkyl group-substitution: ca. +0.4 ppm

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July - 2nd August, 2021

<https://www.icho2021.org>



Yleiset ohjeet

- Saat käyttää vain kuulakärkikynää vastausten kirjoittamiseen.
- Laskimesi täytyy olla mallia, jota ei voi ohjelmoida.
- Tässä kokeessa on **9 tehtävää**.
- Voit vastata tehtäviin missä tahansa järjestysessä.
- Sinulla on **5 tuntia** aikaa ratkaista tehtävät.
- Saat **aloittaa** työskentelyn vasta, kun **START**-komento annetaan.
- Kaikki vastaukset tulee kirjoittaa kuulakärkikynällä vastauslaatikoihin **vastauspapereihin**. Käytä kysymyspapereiden käänöpuolia suuttupaperina. Musta, että vastauslaatikoiden ulkopuolelle kirjoitettuja vastauksia ei arvostella.
- Kirjoita tarvittavat laskutoimitukset laatikoihin, kun tarpeen. Täydet pisteet annetaan vain, jos oikeaan vastaukseen johtavat laskut ovat näkyvissä.
- Kokeen valvoja antaa ilmoituksen, kun koeaikaa on jäljellä **30 minuuttia**.
- Sinun **täytyy lopettaa** työskentely kun **STOP**-komento annetaan. Jos et lopeta työskentelyä, kokeesi hylätään.
- Kokeen virallinen englanninkielinen versio on saatavilla vain selvennystä varten.
- Et saa lähteä työpisteeltäsi ilman lupaa. Jos tarvitset apua (laskin rikki, vessatauko jne.), nostaa kätesi ylös ja odota, että valvoja saapuu luoksesi.

Onnea matkaan!

Tehtävät ja arvostelu

| | Otsikko | Kokonaispistemäärä | Painotus |
|-----------------|--|--------------------|------------|
| 1 | Vety metallipinnalla | 24 | 11 |
| 2 | Isotooppiaikakapseli | 35 | 11 |
| 3 | Lambertin ja Beerin laki? | 22 | 8 |
| 4 | Sinkin redox-kemia | 32 | 11 |
| 5 | Mystinen pii | 60 | 12 |
| 6 | Siirtymämetallien kiinteän tilan kemia | 45 | 13 |
| 7 | Kikkailua epäbentsenoidisella aromaattisuudella | 36 | 13 |
| 8 | Dynaamiset orgaaniset molekyylit ja niiden kiraalisuus | 26 | 11 |
| 9 | Mitä kapseli haluaa ja vieroksuu | 23 | 10 |
| Yhteensä | | | 100 |

Fysikaaliset vakiot ja yhtälöt

Vakiot

| | |
|---|--|
| Valonnopeus tyhjiössä | $c = 2,99792458 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ |
| Planckin vakio | $h = 6,62607015 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ |
| Alkeisvaraus | $e = 1,602176634 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ |
| Elektronin massa | $m_e = 9,10938370 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ |
| Sähkövakio (tyhjiön permittiivisyys) | $\epsilon_0 = 8,85418781 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$ |
| Avogadron vakio | $N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$ |
| Boltzmannin vakio | $k_B = 1,380649 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ |
| Faradayn vakio | $F = N_A \cdot e = 9,64853321233100184 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$ |
| Yleinen kaasuvakio | $R = N_A \cdot k_B = 8,31446261815324 \text{ J/(mol \cdot K)}$ $= 8,2057366081 \cdot 10^{-2} \text{ l \cdot atm/(mol \cdot K)}$ |
| Atomimassayksikkö | $u = 1 \text{ Da} = 1,66053907 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ |
| Standardipaine | $p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ |
| Normaali ilmanpaine | $p_{\text{atm}} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ |
| Celsius-asteikon nollakohta | $0^\circ\text{C} = 273,15 \text{ K}$ |
| Ångström | $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ |
| Pikometri | $1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$ |
| Elektronivoltti | $1 \text{ eV} = 1,602176634 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ |
| Miljoonasosa | $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$ |
| Miljardisosa | $1 \text{ ppb} = 10^{-9}$ |
| Biljoonasosa | $1 \text{ ppt} = 10^{-12}$ |
| pii | $\pi = 3,141592653589793$ |
| Luonnollisen logaritmin kanta (Eulerin luku) | $e = 2,718281828459045$ |

Yhtälöt

| | |
|---|--|
| Ideaalikaasun tilanyhtälö | $pV = nRT$, jossa p on ideaalikaasun paine, V on tilavuus, n on ainemääärä, T on absoluuttinen lämpötila. |
| Coulombin laki | $F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$, jossa F on sähköinen voima, $k_e (\approx 9,0 \cdot 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2)$ on Coulombin vakio, q_1 ja q_2 ovat varausten suuruudet, ja r on varausten välinen etäisyys. |
| Termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö: | $\Delta U = Q + W$ jossa ΔU on sisäenergian muutos, Q on systeemiin tuotu lämpömääärä, W on systeemiin tehty työ. |
| Entalpia H | $H = U + pV$ |
| Entropia Boltzmannin periaatteen mukaan S | $S = k_B \ln W$, jossa W on mikrotilojen lukumääärä. |
| Entropianmuutos ΔS | $\Delta S = \frac{Q_{\text{rev}}}{T}$ jossa Q_{rev} on reversiibelin prosessin lämpömääärä. |
| Gibbsin energia G | $G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, jossa K on tasapainovakio, z on siirtyvien elektronien lukumääärä, E° on standardikenojännite. |
| Reaktio-osamääärä Q | $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ Reaktiolle $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$, jossa $[A]$ on A:n konsentraatio. |

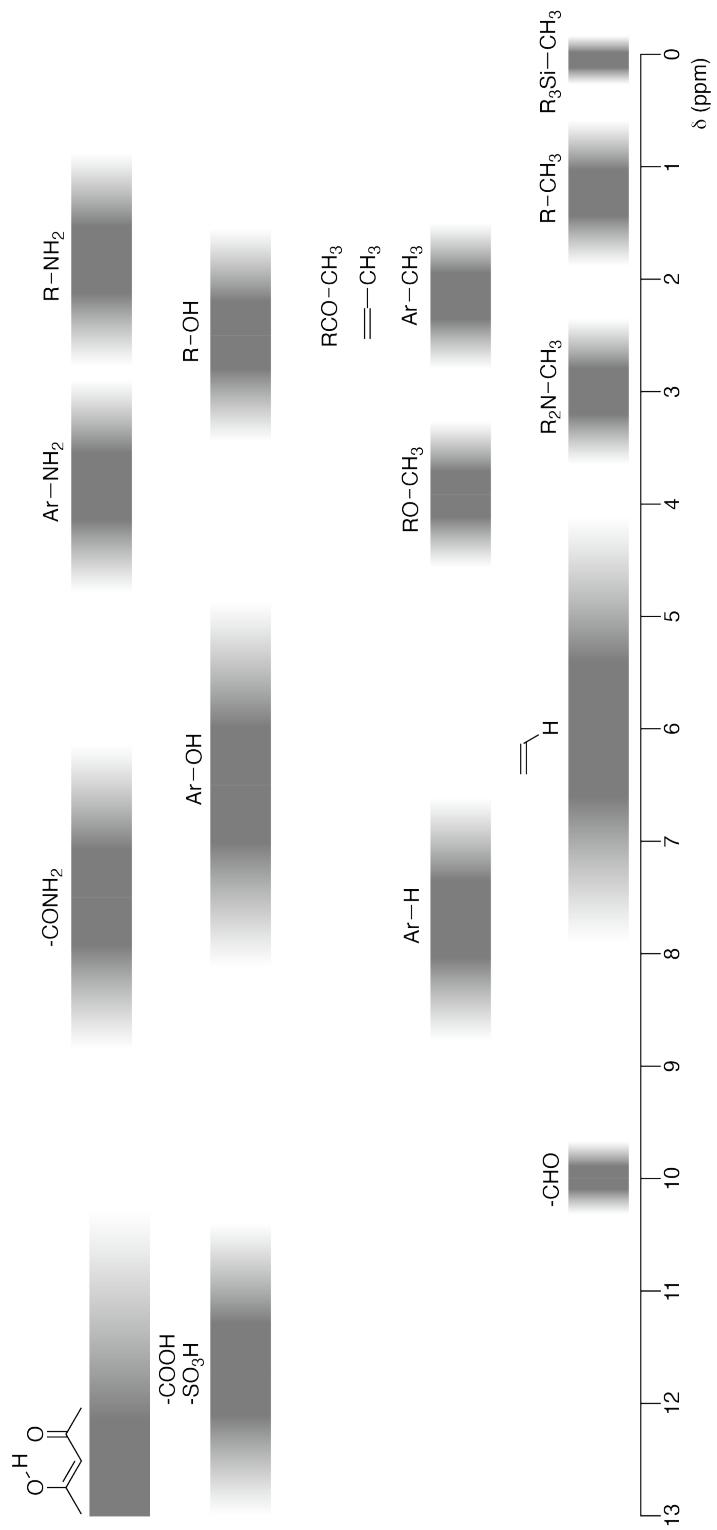
| | |
|--|---|
| Lämpömääärän muutos ΔQ | $\Delta Q = nc_m \Delta T$, jossa c_m on lämpötilasta riippumaton molaarinen lämpökapasiteetti. |
| Nernstin yhtälö redox-reaktiolle | $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$, jossa C_{ox} on hapettuneen aineen konsentraatio, C_{red} on pelkistyneen aineen konsentraatio. |
| Arrheniuksen yhtälö | $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, jossa k on reaktionopeusvakio, A on taajuustekijä, E_a on aktivoitumisenergia. $\exp(x) = e^x$ |
| Lambertin ja Beerin laki | $A = \varepsilon lc$, jossa A on absorbanssi, ε on molaarinen absorptiokerroin, l on valon kuljema matka liuoksessa, c on liuoksen konsentraatio. |
| Hendersonin ja Hasselbalchin yhtälö | Tasapainolle $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$, jossa tasapainovakio on K_a , $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$ |
| Fotonin energia | $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, jossa ν on taajuus, λ on aallonpituus. |
| Geometrisen summa: | Kun $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$ |
| Approximatiroyhtälö, jota voidaan käyttää tehtävien ratkaisussa: | Kun $x \ll 1$, $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$ |

FIN-1 C-0 G-6

Jaksollinen järjestelmä

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|---|---|---|--|---|--|--|--|---|---|---|---|---|---|--|---|---|--|--|--|---|---|--|--|--|---|---|--|---|---|---|---|---|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ¹ H Hydrogen 1.008 | ³ Li Lithium 6.968 | ⁴ Be Beryllium 9.012 | ¹¹ Na Sodium 22.990 | ¹² Mg Magnesium 24.306 | ¹⁹ K Potassium 39.098 | ²⁰ Ca Calcium 40.078 | ²¹ Sc Scandium 44.956 | ²² Ti Titanium 47.867 | ²³ V Vanadium 50.942 | ²⁴ Cr Chromium 51.996 | ²⁵ Mn Manganese 54.938 | ²⁶ Fe Iron 55.845 | ²⁷ Co Cobalt 58.933 | ²⁸ Ni Nickel 58.693 | ²⁹ Cu Copper 63.546 | ³⁰ Zn Zinc 65.38 | ³¹ Ga Gallium 69.723 | ³² Ge Germanium 72.630 | ³³ As Arsenic 74.922 | ³⁴ Se Selenium 78.971 | ³⁵ Br Bromine 79.904 | ² He Helium 4.003 | | | | | | | | | | | | | |
| Key: atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element] | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ¹¹³ Nh Nhonium [278] | ³⁸ Sr Strontium 87.62 | ³⁹ Y Yttrium 88.906 | ⁴⁰ Tc Technetium [99] | ⁴¹ Nb Niobium 92.906 | ⁴² Mo Molybdenum 95.95 | ⁴³ Ru Ruthenium 101.07 | ⁴⁴ Rh Rhodium 102.906 | ⁴⁵ Pd Palladium 106.42 | ⁴⁶ Ag Silver 107.868 | ⁴⁷ Cd Cadmium 112.414 | ⁴⁸ In Indium 114.818 | ⁴⁹ Tm Thallium 118.710 | ⁵⁰ Sn Tin 121.760 | ⁵¹ Te Antimony 127.60 | ⁵² Br Bromine 126.904 | ⁵³ Xe Xenon 131.293 | ⁵⁴ Rn Radon [222] | ⁵⁵ Cs Cesium 132.905 | ⁵⁶ Ba Barium 137.327 | ⁵⁷⁻⁷¹ La-Lu Lanthanoids | ⁷² Hf Hafnium 178.49 | ⁷³ Ta Tantalum 180.948 | ⁷⁴ W Tungsten 183.84 | ⁷⁵ Re Rhenium 186.207 | ⁷⁶ Os Osmium 190.23 | ⁷⁷ Ir Iridium 192.217 | ⁷⁸ Pt Platinum 195.084 | ⁷⁹ Au Gold 196.967 | ⁸⁰ Hg Mercury 200.592 | ⁸¹ Tl Thallium 204.384 | ⁸² Pb Lead 207.2 | ⁸³ Bi Bismuth 208.98 | ⁸⁴ Po Polonium [210] | ⁸⁵ At Astatine [210] | ⁸⁶ Rn Radon [222] |
| ⁸⁷ Fr Francium [223] | ⁸⁸ Ra Radium [226] | ⁸⁹⁻¹⁰³ Ac-Lr Actinoids | ¹⁰⁴ Rf Rutherfordium [267] | ¹⁰⁵ Dy Dubnium [268] | ¹⁰⁶ Sg Seaborgium [271] | ¹⁰⁷ Bh Bohrium [272] | ¹⁰⁸ Hs Hassium [277] | ¹⁰⁹ Mt Meitnerium [276] | ¹¹⁰ Ds Darmstadtium [281] | ¹¹¹ Rg Roentgenium [280] | ¹¹² Cn Copernicium [285] | ¹¹³ Nh Nhonium [278] | ¹¹⁴ Fl Flerovium [289] | ¹¹⁵ Mc Moscovium [289] | ¹¹⁶ Lv Livermorium [293] | ¹¹⁷ Ts Tennessine [293] | ¹¹⁸ Og Oganesson [294] | ⁷¹ Lu Lutetium 174.967 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| ⁵⁷⁻⁷¹ La-Lu Lanthanoids | ⁵⁸ Ce Cerium 140.116 | ⁵⁹ Pr Praseodymium 144.242 | ⁶⁰ Nd Neodymium 140.908 | ⁶¹ Pm Promethium 145 | ⁶² Sm Samarium 150.36 | ⁶³ Eu Europium 151.964 | ⁶⁴ Gd Gadolinium 157.25 | ⁶⁵ Tb Terbium 158.925 | ⁶⁶ Dy Dysprosium 162.500 | ⁶⁷ Ho Holmium 164.930 | ⁶⁸ Er Erbium 167.259 | ⁶⁹ Tm Thulium 168.934 | ⁷⁰ Yb Yterbium 173.045 | ⁷¹ Lu Lutetium 174.967 | ⁷² Ac-Lr Actinoids | ⁷³ Th Thorium 232.038 | ⁷⁴ Pa Protactinium 231.036 | ⁷⁵ U Uranium 238.029 | ⁷⁶ Pu Plutonium [239] | ⁷⁷ Np Neptunium [237] | ⁷⁸ Cf Californium [247] | ⁷⁹ Bk Berkelium [247] | ⁸⁰ Cm Curium [243] | ⁸¹ Am Americium [243] | ⁸² Fm Fermium [252] | ⁸³ Md Mendelevium [257] | ⁸⁴ No Nobelium [258] | ⁸⁵ Lr Lawrencium [262] | | | | | | | |

¹H NMR kemialliset siirtymät





FIN-1 C-0 G-8

G0-8
Finnish (Finland)

$\Delta\delta$ yhden alkyyliryhmän substituutiolle: noin +0,4 ppm

FIN-1 C-1 C-1

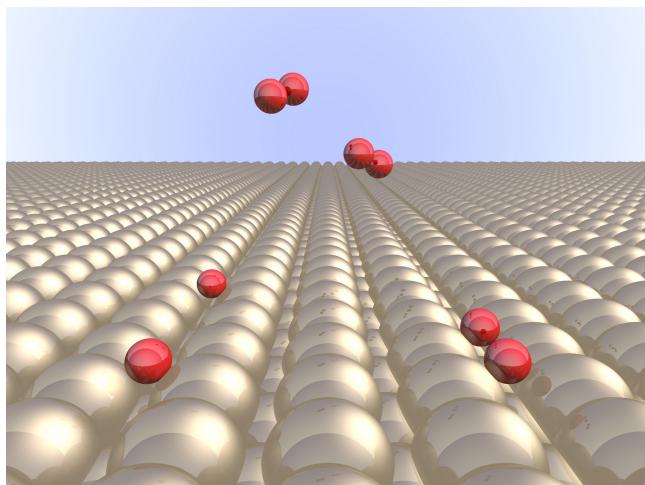
FIN-1 C-1 C
Aku Hertell

**IChO
Problem 1
Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Hydrogen at a Metal Surface

| 11 % of the total | | | | | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--------------|
| Question | A.1 | A.2 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | Total |
| Points | 6 | 4 | 5 | 3 | 3 | 3 | 24 |
| Score | | | | | | | |



Hydrogen is expected to be a future energy source that does not depend on fossil fuels. Here, we will consider the hydrogen-storage process in a metal, which is related to hydrogen-transport and -storage technology.

Part A

As hydrogen is absorbed into the bulk of a metal via its surface, let us first consider the adsorption process of hydrogen at the metal surface, $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, where the gaseous and adsorbed states of hydrogen are represented as (g) and (ad), respectively. Hydrogen molecules (H_2) that reach the metal surface (M) dissociate at the surface and are adsorbed as H atoms (Fig. 1). Here, the potential energy of H_2 is represented by two variables: the interatomic distance, d , and the height relative to the surface metal atom, z . It is assumed that the axis along the two H atoms is parallel to the surface and that the center of gravity is always on the vertical dotted line in Fig. 1. Fig. 2 shows the potential energy contour plot for the dissociation at the surface. The numerical values represent the potential energy in units of kJ per mole of H_2 . The solid line spacing is 20 kJ mol^{-1} , the dashed line spacing is 100 kJ mol^{-1} , and the spacing between solid and dashed lines is 80 kJ mol^{-1} . The zero-point vibration energy is ignored.

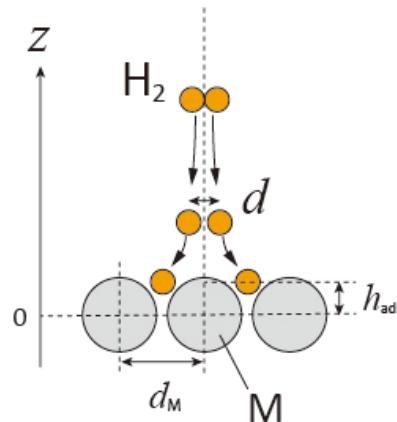


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

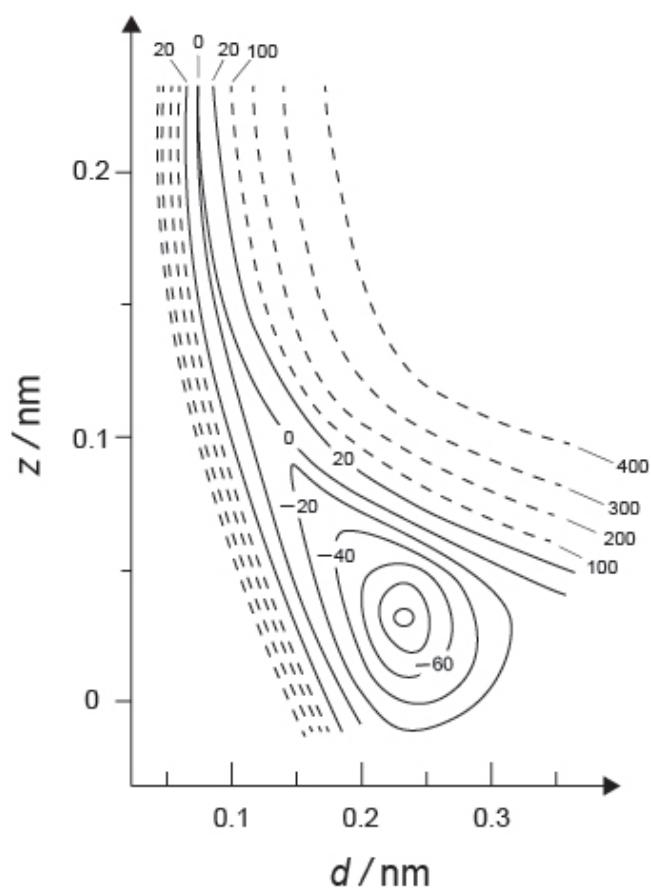


Fig.2

A.1 For each of the following items (i)–(iii), **select** the closest value from A–G. 6pt

- (i) The interatomic distance for a gaseous H₂ molecule
(ii) The interatomic distance between metal atoms (d_M in Fig. 1)
(iii) The distance of adsorbed H atoms from the surface (h_{ad} in Fig. 1)

A. 0.03 nm B. 0.07 nm C. 0.11 nm D. 0.15 nm
E. 0.19 nm F. 0.23 nm G. 0.27 nm

A.2 For each of the following items (i)–(ii), **select** the closest value from A–H. 4pt

- (i) the energy required for the dissociation of gaseous H₂ to gaseous H [H₂(g) → 2H(g)]
(ii) the energy released during the adsorption of a gaseous H₂ [H₂(g) → 2H(ad)]

A. 20 kJ mol⁻¹ B. 40 kJ mol⁻¹ C. 60 kJ mol⁻¹ D. 100 kJ mol⁻¹
E. 150 kJ mol⁻¹ F. 200 kJ mol⁻¹ G. 300 kJ mol⁻¹ H. 400 kJ mol⁻¹

Part B

The adsorbed hydrogen atoms are then either absorbed into the bulk, or recombine and desorb back into the gas phase, as shown in the reactions (1a) and (1b). H(ab) represents a hydrogen atom absorbed in the bulk.



The reaction rates per surface site for adsorption, desorption, and absorption are $r_1[\text{s}^{-1}]$, $r_2[\text{s}^{-1}]$ and $r_3[\text{s}^{-1}]$, respectively. They are expressed as:

$$r_1 = k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \quad (2)$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \quad (3)$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad (4)$$

where $k_1 [\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$, $k_2 [\text{s}^{-1}]$ and $k_3 [\text{s}^{-1}]$ are the reaction rate constants and P_{H_2} is the pressure of H_2 . Among the sites available on the surface, θ ($0 \leq \theta \leq 1$) is the fraction occupied by H atoms. It is assumed that adsorption and desorption are fast compared to absorption ($r_1, r_2 \gg r_3$) and that θ remains constant.

B.1 r_3 can be expressed as:

5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{\text{H}_2} C}}} \quad (5)$$

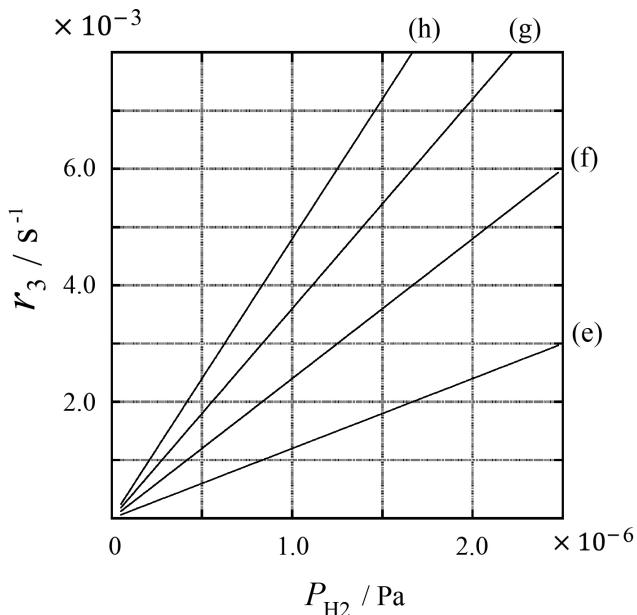
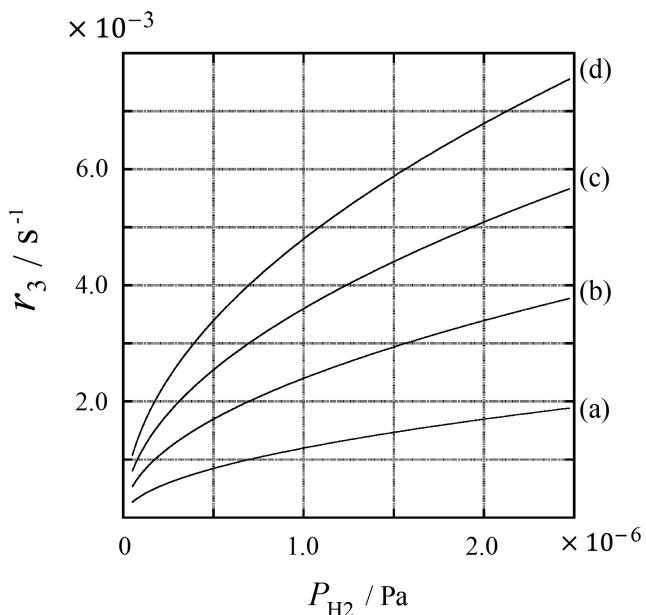
Express C using k_1 and k_2 .

A metal sample with a surface area of $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ was placed in a container ($1\text{L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$) with H_2 ($P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$). The density of hydrogen-atom adsorption sites on the surface was $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$. The surface temperature was kept at $T = 400 \text{ K}$. As the reaction (1) proceeded, P_{H_2} decreased at a constant rate of $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$. Assume that H_2 is an ideal gas and that the volume of the metal sample is negligible.

B.2 Calculate the amount of H atoms in moles absorbed per unit area of the surface per unit time, $A [\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}]$. 3pt

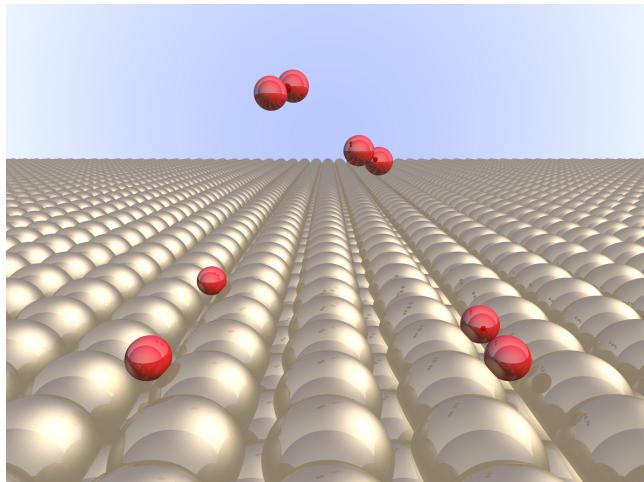
B.3 At $T = 400 \text{ K}$, C equals $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$. Calculate the value of k_3 at 400 K . If you did not obtain the answer to **B.2**, use $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$. 3pt

B.4 At a different T , $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$ and $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ are given. For r_3 as a function of P_{H_2} at this temperature, select the correct plot from (a)–(h). 3pt



Vety metallipinnalla

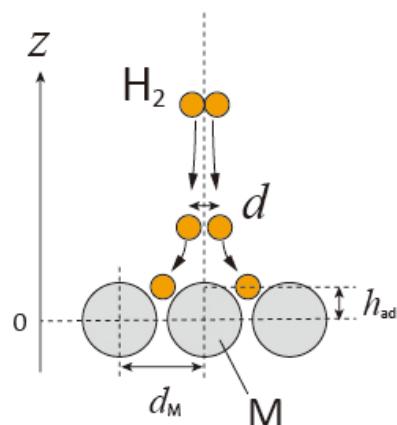
| 11 % kokonaispisteistä | | | | | | | |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------------|
| Tehtävä | A.1 | A.2 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | Yhteensä |
| Pisteet | 6 | 4 | 5 | 3 | 3 | 3 | 24 |
| Tulos | | | | | | | |



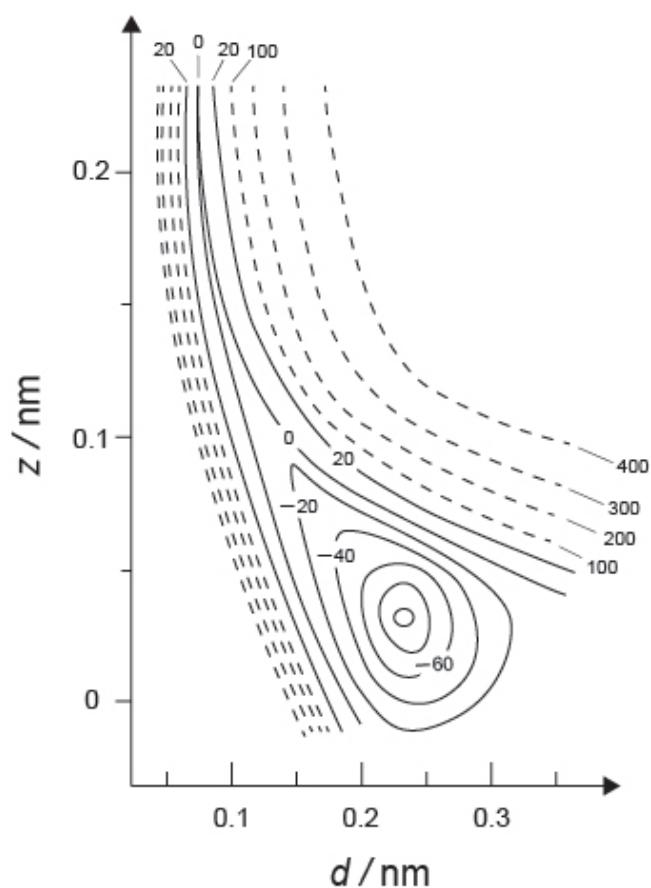
Vedyn oletetaan olevan tulevaisuuden energialähde, joka ei ole riippuvainen fossiilisista polttoaineista. Tässä tehtävässä pohditaan vedyn säilömistä metalliin, mikä on oleellista vedyn kuljetuksessa ja säilytyksessä.

Osa A

Vety absorboituu metallin sisään pinnan läpi. Tutkitaan siis ensin adsorptioprosessia metallin pinnalla: $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$. Yhtälössä kaasumainen spesies esitetään (g):lla ja adsorboitunut spesies (ad):lla. Vetymolekyilit (H_2), jotka pääsevät metallin (M) pinnalle, dissosioituvat pinnalla ja adsorboituvat vetyatomeina (H) (Kuva 1). Tässä tilanteessa H_2 :n potentiaalienergia voidaan esittää kahden muuttujan avulla: atomien välisen etäisyyden d sekä pinnan metalliatomeista mitattun korkeuden z avulla. Tässä oletetaan, että H-atomien välinen akseli on aina yhdensuuntainen pinnan kanssa, ja että molekyylin massakeskipiste on aina Kuvaan 1 merkityllä katkoviivalla. Kuva 2 esittää dissosioitumisen potentiaalienergian käyrän metallin pinnalla. Numeeriset arvot kuvaavat potentiaalienergiaa yksikössä kJ per mooli H_2 :a. Yhtenäisten viivojen välinen väЛИtys on 20 kJ/mol, kun taas katkoviivojen välinen väЛИtys on 100 kJ/mol. Yhtenäisten viivojen ja katkoviivojen keskinäinen väЛИtys on 80 kJ/mol. Värähtelyn nollapiste-energiaa ei tarvitse huomioida.



Kuva 1. Muuttujien määrittely. Mittasuhteet eivät ole oikein kuvassa.



Kuva 2

A.1 **Valitse** kohtiin (i)–(iii) sopivin lukuarvo vaihtoehdoista A–G. 6pt

- (i) Atomien välinen etäisyys kaasumaisessa H_2 -molekyylissä
- (ii) Atomien välinen etäisyys metalliatomeille (d_M Kuvassa 1)
- (iii) Adsorboituneiden H-atomien etäisyys metallipinnasta (h_{ad} Kuvassa 1)

- | | | | |
|------------|------------|------------|------------|
| A. 0,03 nm | B. 0,07 nm | C. 0,11 nm | D. 0,15 nm |
| E. 0,19 nm | F. 0,23 nm | G. 0,27 nm | |

A.2 **Valitse** kohtiin (i)–(ii) sopivin lukuarvo vaihtoehdoista A–H. 4pt

- (i) Dissosiaatioon vaadittava energia, kun kaasumainen H_2 muodostaa kaasumaista H:ta [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$].
- (ii) Kaasumaisen H_2 :n adsorptiossa vapautuva energia [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$].

- | | | | |
|---------------|---------------|---------------|---------------|
| A. 20 kJ/mol | B. 40 kJ/mol | C. 60 kJ/mol | D. 100 kJ/mol |
| E. 150 kJ/mol | F. 200 kJ/mol | G. 300 kJ/mol | H. 400 kJ/mol |

Osa B

Adsorboituneet vetyatomit voivat joko absorboitua metallin sisään tai rekombinoitua ja desorboitua ta-kaisin kaasufaasiin (reaktiot 1a ja 1b). $H(ab)$ kuvailee metallin sisään absorboitunutta vetyä.



Reaktionopeudet per pintaryhmä ovat adsorptiolle r_1 [1/s], desorptiolle r_2 [1/s] ja absorptiolle r_3 [1/s]. Ne voidaan esittää seuraavasti:

$$r_1 = k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \quad (2)$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \quad (3)$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad (4)$$

missä k_1 [1/(s · Pa)], k_2 [1/s] ja k_3 [1/s] ovat nopeusvakiot ja P_{H_2} on H_2 :n paine. Suure θ kuvailee sitä osuutta pinnan adsorptio- ja desorptio- paikoista, joissa on H-atomia ($0 \leq \theta \leq 1$). Voi daan olettaa, että adsorptio ja desorptio ovat nopeita reaktioita absorptioon verrattuna ($r_1, r_2 \gg r_3$), ja että θ pysyy vakiona.

B.1 r_3 voidaan ilmaista seuraavasti:

5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{\text{H}_2} C}}} \quad (5)$$

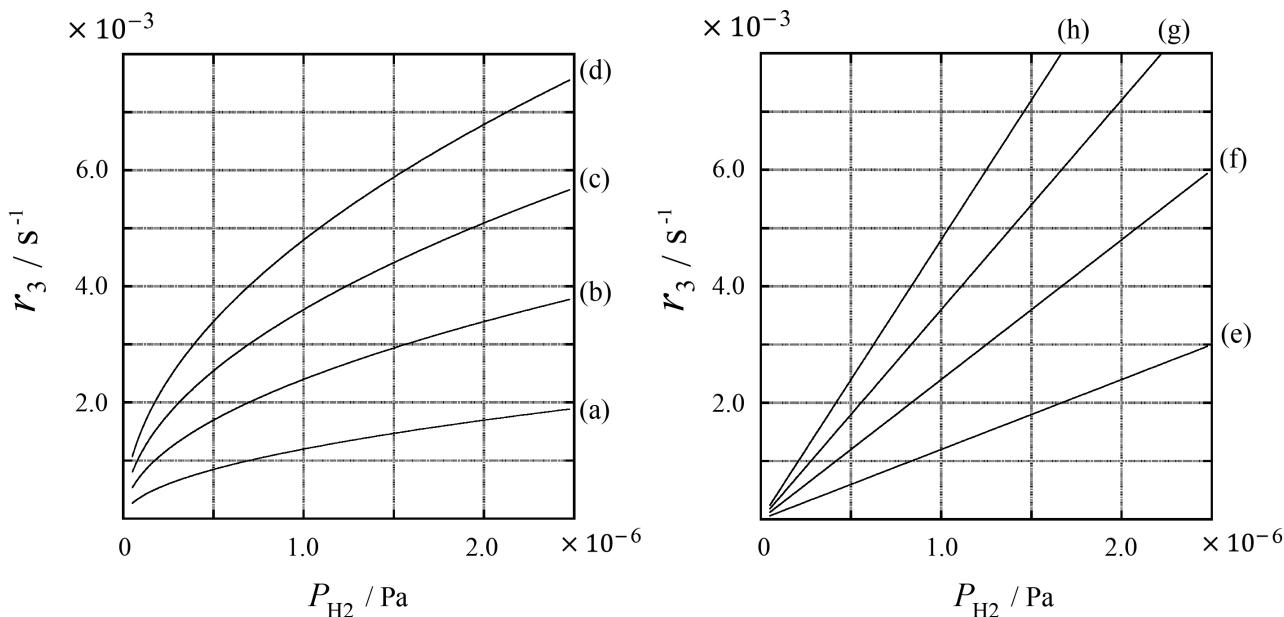
Ilmaise C käyttämällä suureita k_1 ja k_2 .

Metallinäyte, jonka pinta-ala oli $S = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$ laitettiin säiliöön ($V = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$), joka sisälsi H_2 :a ($p_{\text{H}_2} = 1,0 \cdot 10^2 \text{ Pa}$). Vetyatomien adsorptiopaikkojen tiheys pinnalla oli $N = 1,3 \cdot 10^{18} 1/\text{m}^2$. Pinnan lämpötila pidettiin $T = 400 \text{ K}$:ssa. Kun reaktio 1 eteni, p_{H_2} pieneni vakionopeudella $v = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ Pa/s}$. Olettaa, että H_2 on ideaalikaasu ja että metallinäytteen tilavuus on mitätön.

B.2 Laske absorboituneiden H-atomien määrä mooleina per aikayksikkö per pinta-ala, eli $A [\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)]$. 3pt

B.3 Lämpötilassa $T = 400 \text{ K}$, C on $1,0 \cdot 10^2 1/\text{Pa}$. Laske k_3 :n arvo lämpötilassa 400 K. Jos et saanut vastausta kohtaan **B.2**, käytä arvoa $A = 3,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$. 3pt

B.4 Toisessa lämpötilassa T , $C = 2,5 \cdot 10^3 1/\text{Pa}$ ja $k_3 = 4,8 \cdot 10^{-2} 1/\text{s}$. Kun r_3 esitetään p_{H_2} :n funktiona tässä lämpötilassa, saadaan kuvaaja. Valitse oikea kuvaaja vaihtoehdista (a)–(h). 3pt





FIN-1 C-1 A-1

A1-1
Finnish (Finland)

Vety metallipinnalla

Osa A

A.1 (6 pt)

| | | |
|-----|------|-------|
| (i) | (ii) | (iii) |
| | | |

A.2 (4 pt)

| | |
|-----|------|
| (i) | (ii) |
| | |



FIN-1 C-1 A-2

A1-2
Finnish (Finland)

Osa B

B.1 (5 pt)

$$C = \underline{\hspace{5cm}}$$

B.2 (3 pt)

$$A = \underline{\hspace{5cm}} \text{ mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$$



FIN-1 C-1 A-3

A1-3
Finnish (Finland)

B.3 (3 pt)

$$k_3 = \underline{\hspace{2cm}} \text{ 1/s}$$

B.4 (3 pt)

FIN-1 C-2 C-1

FIN-1 C-2 C
Aku Hertell

**IChO
Problem 2
Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Isotope Time Capsule

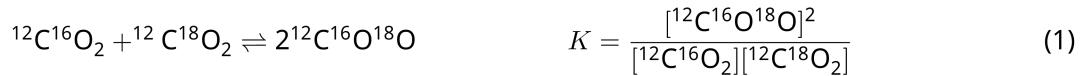
| 11 % of the total | | | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Question | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | Total |
| Points | 8 | 8 | 10 | 9 | 35 |
| Score | | | | | |



Molecular entities that differ only in isotopic composition, such as CH_4 and CH_3D , are called isotopologues. Isotopologues are considered to have the same chemical characteristics. In nature, however, there exists a slight difference.

Assume that all of the substances shown in this Question are in a gas phase.

Let us consider the following equilibrium:



The entropy, S , increases with increasing the number of possible microscopic states of a system, W :

$$S = k_{\text{B}} \ln W \quad (2)$$

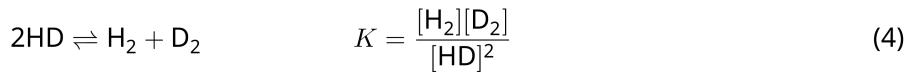
$W = 1$ for $\text{^{12}C}^{16}\text{O}_2$ and $\text{^{12}C}^{18}\text{O}_2$. In contrast, $W = 2$ for a $\text{^{12}C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ molecule because the oxygen atoms are distinguishable in this molecule. As the right-hand side of the equilibrium shown in eq. 1 has two $\text{^{12}C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ molecules, $W = 2^2 = 4$.

- A.1** The enthalpy change, ΔH , of eq. 3 is positive regardless of the temperature. 8pt



Calculate the equilibrium constants, K , for eq. 3 at very low (think of $T \rightarrow 0$) and very high (think of $T \rightarrow +\infty$) temperatures. Assume that the reaction remains unchanged at these temperatures and that ΔH converges to a constant value for high temperatures.

The ΔH of the following process can be explained by molecular vibrations.



At $T = 0$ K, the vibrational energy of a diatomic molecule whose vibration frequency is ν [s^{-1}] is expressed as:

$$E = \frac{1}{2}h\nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

Wherein k is the force constant and μ the reduced mass, which is expressed in terms of the mass of the two atoms in the diatomic molecule, m_1 and m_2 , according to:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

- A.2** The vibration of H_2 is at 4161.0 cm^{-1} when reported as a wavenumber. 8pt
Calculate the ΔH of the following equation at $T = 0$ K in units of J mol^{-1} .



Assume that:

- only the vibrational energy contributes to the ΔH .
- the k values for H_2 , HD , and D_2 are identical.
- the mass of H to be 1 Da and the mass of D to be 2 Da.

The molar ratio of H₂, HD, and D₂ depends on the temperature in a system in equilibrium. Here, Δ_{D_2} is defined as the change of the molar ratio of D₂.

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R_{D_2}^*} - 1 \quad (9)$$

Here, R_{D_2} refers to $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ in the sample and $R_{D_2}^*$ to $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ at $T \rightarrow +\infty$. It should be noted here that the distribution of isotopes becomes random at $T \rightarrow +\infty$.

A.3 **Calculate** Δ_{D_2} with natural D abundance when the isotopic exchange is in equilibrium at the temperature where K in eq. 4 is 0.300. Assume that the natural abundance ratios of D and H are 1.5576×10^{-4} and $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$, respectively. 10pt

In general, the molar ratio of the doubly substituted isotopologue, which contains two heavy isotope atoms in one molecule, increases with decreasing temperature. Let us consider the molar ratio of CO_2 molecules with molecular weights of 44 and 47, which are described as $\text{CO}_2[44]$ and $\text{CO}_2[47]$ below. The quantity Δ_{47} is defined as:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \quad (10)$$

R_{47} refers to $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ in the sample and R_{47}^* to $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ at $T \rightarrow +\infty$. The natural abundances of carbon and oxygen atoms are shown below; ignore isotopes that are not shown here.

| | ^{12}C | ^{13}C |
|-------------------|-----------------|-----------------|
| natural abundance | 0.988888 | 0.011112 |

| | ^{16}O | ^{17}O | ^{18}O |
|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| natural abundance | 0.997621 | 0.0003790 | 0.0020000 |

The temperature dependence of Δ_{47} is determined as follows, where T is given as the absolute temperature in units of K:

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \quad (11)$$

- A.4** The R_{47} of fossil plankton obtained from the Antarctic seabed was 4.50865×10^{-5} . 9pt
Estimate the temperature using this R_{47} . This temperature is interpreted as the air temperature during the era in which the plankton lived. Consider only the most common isotopologue of $\text{CO}_2[47]$ for the calculation.

Isotooppiaikakapseli

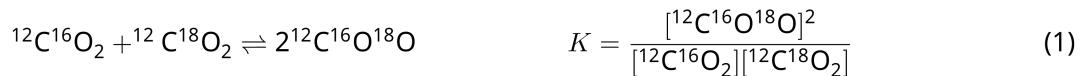
| 11 % kokonaispisteistä | | | | | |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Tehtävä | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | Yhteensä |
| Pisteet | 8 | 8 | 10 | 9 | 35 |
| Tulos | | | | | |



Molekyylejä, jotka eroavat toisistaan vain isotooppikoostumuksensa perusteella, kuten esimerkiksi CH_4 ja CH_3D , kutsutaan isotopologioiksi. Isotopologioilla oletetaan olevan samanlaiset kemialliset ominaisuudet. Luonnossa kuitenkin esiintyy pieniä eroavaisuuksia.

Oleta, että kaikki tässä tehtävässä esiintyvät molekyylit ovat aina kaasufaasissa.

Tarkastellaan seuraavaa tasapainoa:



Entropia S kasvaa, kun systeemin mahdollisten mikrotilojen lukumäärä W kasvaa:

$$S = k_{\text{B}} \ln W \quad (2)$$

$W = 1$ yhdisteille $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ ja $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. Vastaavasti $W = 2$ yhdisteelle $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, koska happiatomit ovat erilaisia. Koska reaktioyhtälön 1 oikealla puolella on kaksi $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ -molekyyliä, $W = 2^2 = 4$.

A.1 Entalpian muutos ΔH yhtälössä 3 on positiivinen lämpötilasta riippumatta. 8pt



Laske tasapainovakioiden K arvot reaktiolle 3, kun lämpötila on hyvin alhainen (ajattele, että $T \rightarrow 0$) ja hyvin korkea (ajattele, että $T \rightarrow +\infty$). Oleta, että reaktion luonne ei muutu näissä lämpötiloissa, ja että ΔH suppenee kohti vakiota korkeissa lämpötiloissa.

Seuraavan prosessin ΔH voidaan selittää molekyylien väärähtelyjen avulla.

$$2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2 \quad K = \frac{[H_2][D_2]}{[HD]^2} \quad (4)$$

Lämpötilassa $T = 0$ K kaksiatomisen molekyylin väärähtelyenergia voidaan ilmaista väärähtelyn taajuuden ν [1/s] avulla:

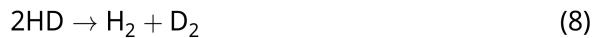
$$E = \frac{1}{2}h\nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

Tässä k on jousivakio ja μ redusoitu massa. Redusoitu massa voidaan ilmaista kaksiatomisen molekyylin atomien massojen m_1 ja m_2 avulla:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

A.2 H_2 -molekyyli väärähtelee aaltoluvulla $4161,0 \text{ cm}^{-1}$. **Laske** seuraavan reaktion ΔH lämpötilassa $T = 0$ K yksikössä J/mol. 8pt



Oleta, että:

- vain väärähdysenergia kontribuoii ΔH :hon.
- H_2 :n, HD :n ja D_2 :n k -arvot ovat identtiset.
- H:n massa on 1 Da ja D:n massa on 2 Da.



H_2 :n, HD :n ja D_2 :n moolisuhde riippuu lämpötilasta systeemissä, joka on tasapainossa. Tässä Δ_{D_2} kuvailee muutosta D_2 :n mooliosuudessa:

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R_{D_2}^*} - 1 \quad (9)$$

Tässä R_{D_2} viittaa suhteeseen $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ näytteessä ja $R_{D_2}^*$ suhteeseen $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ lämpötilassa $T \rightarrow +\infty$. Huomaa, että isotooppien jakautuminen muuttuu sattumanvaraiseksi lämpötilassa $T \rightarrow +\infty$.

A.3 Laske Δ_{D_2} D:n luonnollisen esiintyvyyden avulla, kun isotooppivaihdon reaktio on tasapainossa siinä lämpötilassa, missä reaktion 4 tasapainovakion K arvo on 0,300. Oleta, että D:n ja H:n luonnolliset esiintyvyyskertoimet ovat $1,5576 \cdot 10^{-4}$ ja $1 - 1,5576 \cdot 10^{-4}$.

Yleisesti ottaen kaksinkertaisesti substituoituneen isotopologian mooliosuus (=kaksi raskasta isotooppia samassa molekyylissä) kasvaa, kun lämpötila laskee. Tutkitaan mooliosuuksia CO_2 -molekyyleille, joiden molekyylipainot ovat 44 ja 47. Molekyylejä merkitään $\text{CO}_2[44]$ ja $\text{CO}_2[47]$. Suure Δ_{47} määritellään seuraavasti:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \quad (10)$$

R_{47} viittaa suhteeseen $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ näytteessä ja R_{47}^* suhteeseen $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ lämpötilassa $T \rightarrow +\infty$. Hiilen ja hapen isotooppien luonnolliset esiintyydyt on esitetty alla. Isotooppeja, joita ei ole listattu tähän, ei tarvitse huomioida.

| | ^{12}C | ^{13}C |
|---------------------------|-----------------|-----------------|
| Luonnollinen esiintyyvyys | 0,988888 | 0,011112 |

| | ^{16}O | ^{17}O | ^{18}O |
|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Luonnollinen esiintyyvyys | 0,997621 | 0,0003790 | 0,0020000 |

Δ_{47} :n lämpötilariippuvuus on määritelty seuraavasti. Tässä lämpötila T annetaan Kelvin-asteina:

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \quad (11)$$

- A.4** Antarktisen meren pohjasta saadussa planktonfossiilissa R_{47} oli $4,50865 \cdot 10^{-5}$. 9pt
Arvioi lämpötila tämän R_{47} -arvon avulla. Tätä lämpötilaa voidaan pitää ilman lämpötilana aikana, kun plankton eli. Huomioi laskussa vain yleisin isotopologia $\text{CO}_2[47]$.



FIN-1 C-2 A-1

A2-1
Finnish (Finland)

Isotooppiaikakapseli

A.1 (8 pt)

$T \rightarrow 0 : K =$ _____ , $T \rightarrow +\infty : K =$ _____



FIN-1 C-2 A-2

A2-2
Finnish (Finland)

A.2 (8 pt)

$\Delta H =$ _____ J/mol



FIN-1 C-2 A-3

A2-3
Finnish (Finland)

A.3 (10 pt)

$$\Delta_{D_2} = \underline{\hspace{1cm}}$$



FIN-1 C-2 A-4

A2-4
Finnish (Finland)

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

FIN-1 C-3 C-1

FIN-1 C-3 C
Aku Hertell

**IChO
Problem 3
Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

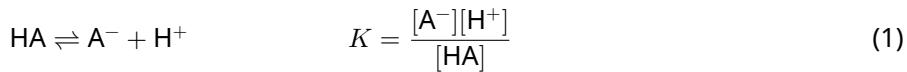
Lambert-Beer Law?

| 8 % of the total | | | | |
|------------------|-----|-----|-----|-----------|
| Question | A.1 | B.1 | B.2 | Total |
| Points | 10 | 6 | 6 | 22 |
| Score | | | | |

In this problem, ignore the absorption of the cell and the solvent. The temperatures of all solutions and gases are kept constant at 25 °C.

Part A

An aqueous solution **X** was prepared using HA and NaA. The concentrations $[A^-]$, $[HA]$, and $[H^+]$ in solution **X** are 1.00×10^{-2} mol L $^{-1}$, 1.00×10^{-3} mol L $^{-1}$, and 1.00×10^{-4} mol L $^{-1}$, respectively, which are correlated via the following acid-base equilibrium:



The optical path length is l in Part A. Ignore the density change upon dilution. Assume that no chemical reactions other than eq 1 occur.

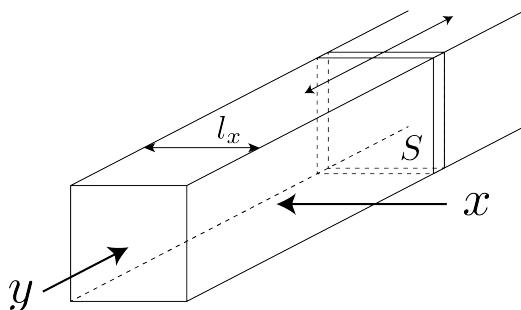
- A.1** The absorbance of **X** was A_1 at a wavelength of λ_1 . Then, solution **X** was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still A_1 at λ_1 . **Determine** the ratio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, where ε_{HA} and ε_{A^-} represent the absorption coefficients of HA and of A^- , respectively, at λ_1 . 10pt

Part B

Let us consider the following equilibrium in the gas phase.



Pure gas D is filled into a cuboid container that has a transparent movable wall with a cross-section of S (see the figure below) at a pressure P , and equilibrium is established while the total pressure is kept at P . The absorbance of the gas is $A = \varepsilon(n/V)l$, where ε , n , V , and l are the absorption coefficient, amount of the gas in moles, volume of the gas, and optical path length, respectively. Assume that all components of the gas mixture behave as ideal gases.



Use the following definitions if necessary.

| | Initial state | | After equilibrium | |
|------------------|---------------|-------|-------------------|-------|
| | D | M | D | M |
| Partial pressure | P | 0 | p_D | p_M |
| Amount in moles | n_0 | 0 | n_D | n_M |
| Volume | | V_0 | | V |

- B.1** The absorbance of the gas at λ_{B1} measured from direction x ($l = l_x$) was A_{B1} both at the initial state and after the equilibrium. **Determine** the ratio $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ at λ_{B1} , where ε_D and ε_M represent the absorption coefficients of D and of M, respectively. 6pt

- B.2** The absorbance of the gas at λ_{B2} measured from direction y was A_{B2} both at the initial state ($l = l_{y0}$) and after the equilibrium ($l = l_y$). **Determine** the ratio $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ at λ_{B2} . 6pt

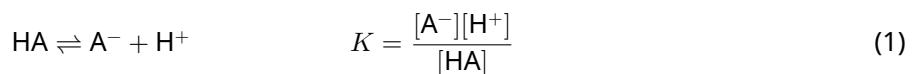
Lambertin ja Beerin laki?

| 8 % kokonaispisteistä | | | | |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----------|
| Tehtävä | A.1 | B.1 | B.2 | Yhteensä |
| Pisteet | 10 | 6 | 6 | 22 |
| Tulos | | | | |

Tässä tehtävässä ei tarvitse välittää kyvetin ja liuottimen aiheuttamasta absorptiosta. Kaikkien liuosten ja kaasujen lämpötila pysyy vakiona 25 °C:ssa.

Osa A

Vesiliuos **X** valmistettiin HA:sta ja NaA:sta. Konsentraatiot liuoksessa **X** ovat $[A^-] = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/l, $[HA] = 1,00 \cdot 10^{-3}$ mol/l ja $[H^+] = 1,00 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Konsentraatiot ovat yhteydessä toisiinsa seuraavan happoemästasapainoreaktion kautta:



Valon kulkumatra Osassa A on l . Tiheyden muutosta laimennuksessa ei tarvitse huomioida. Oleta, että reaktion 1 lisäksi ei tapahdu muita kemiallisia reaktioita.

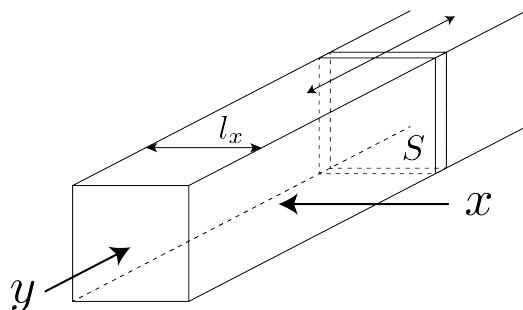
- A.1** Liuoksen **X** absorbanssi oli A_1 aallonpituuudella λ_1 . Mittauksen jälkeen liuos **X** laimennettiin kaksinkertaiseen tilavuuteen vetykloridihappoliuoksellalla, jonka pH = 2,500. Laimennoksen jälkeen absorbanssi oli edelleen A_1 aallonpituuudella λ_1 . **Määritä** suhde $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, missä ε_{HA} ja ε_{A^-} ovat HA:n ja A^- :n absorptiokertoimet aallonpituuudella λ_1 .

Osa B

Tutkitaan seuraavaa tasapainoaa kaasufaasissa.

$$D \rightleftharpoons 2M \quad (2)$$

Suorakulmaisen särmiön muotoinen astia täytetään puhtaalla kaasulla D paineessa p. Astiassa on läpi-näkyvä, liikkuva seinä, jonka poikkileikkaus on S (katso alla oleva kuva). Tasapaino asettuu, kun kokonaispaine pidetään paineessa p. Kaasun absorbanssi on $A = \varepsilon(n/V)l$, missä ε , n , V ja l ovat absorptiokerroin, kaasun ainemääriä mooleina, kaasun tilavuus ja valon kulkumatka kaasussa. Oleta, että kaikki kaasuseoksen komponentit käyttäytyvät ideaalikaasun tavoin.



Käytä näitä määritelmiä, jos tarpeen.

| | Alkutila | | Tasapainon asettumisen jälkeen | |
|------------|----------|---|--------------------------------|-------|
| | D | M | D | M |
| Osapaine | p | 0 | p_D | p_M |
| Ainemääriä | n_0 | 0 | n_D | n_M |
| Tilavuus | V_0 | | | V |

- B.1** Kaasuseoksen absorbanssi aallonpituuudella λ_{B1} suunnassa x ($l = l_x$) oli A_{B1} sekä alkutilassa että tasapainon asettumisen jälkeen. **Määritä** suhde $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ aallonpituuudella λ_{B1} , kun ε_D ja ε_M ovat D:n ja M:n absorptiokertoimet. 6pt

- B.2** Kaasuseoksen absorbanssi aalonpituuudella λ_{B2} suunnassa y oli A_{B2} sekä alkutilassa ($l = l_{y0}$) että tasapainon asettumisen jälkeen ($l = l_y$). **Määritä** suhde $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ aalonpituuudella λ_{B2} . 6pt



FIN-1 C-3 A-1

A3-1
Finnish (Finland)

Lambertin ja Beerin laki?

Osa A

A.1 (10 pt)

(Jatkuu toisella sivulla)



FIN-1 C-3 A-2

A3-2
Finnish (Finland)

A.1 (cont.)

$$\varepsilon_{\text{HA}}/\varepsilon_{\text{A}^-} =$$



FIN-1 C-3 A-3

A3-3
Finnish (Finland)

Osa B

B.1 (6 pt)

$$\varepsilon_D / \varepsilon_M =$$



FIN-1 C-3 A-4

A3-4
Finnish (Finland)

B.2 (6 pt)

$$\varepsilon_D / \varepsilon_M = \underline{\hspace{2cm}}$$

FIN-1 C-4 C-1

FIN-1 C-4 C
Aku Hertell

**IChO
Problem 4
Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

The Redox Chemistry of Zinc

| 11 % of the total | | | | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|--------------|
| Question | A.1 | A.2 | B.1 | B.2 | B.3 | Total |
| Points | 6 | 5 | 4 | 3 | 5 | 32 |
| Score | | | | | | |



Zinc has long been used as alloys for brass and steel materials. The zinc contained in industrial wastewater is separated by precipitation to detoxify the water, and the obtained precipitate is reduced to recover and reuse it as metallic zinc.

Part A

The dissolution equilibrium of zinc hydroxide $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$ at 25 °C and the relevant equilibrium constants are given in eq. 1–4.



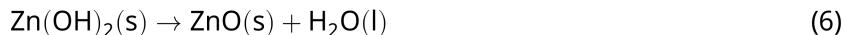
The solubility, S , of zinc (concentration of zinc in a saturated aqueous solution) is given in eq. 5.

$$S = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})] \quad (5)$$

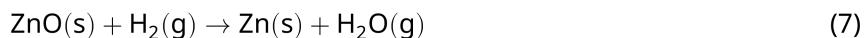
- A.1** When the equilibria in eq. 1–4 are established, **calculate** the pH range in which $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ is the greatest among $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ and $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$. 6pt
- A.2** A saturated aqueous solution of $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ with $\text{pH} = 7.00$ was prepared and filtered. NaOH was added to this filtrate to increase its pH to 12.00. **Calculate** the molar percentage of zinc that precipitates when increasing the pH from 7.00 to 12.00. Ignore the volume and temperature changes. 5pt

Part B

Next, the recovered zinc hydroxide is heated to obtain zinc oxide according to the reaction below:

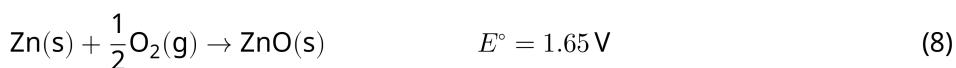


The zinc oxide is then reduced to metallic zinc by reaction with hydrogen:



- B.1** In order for reaction (7) to proceed at a hydrogen pressure kept at 1 bar, it is necessary to reduce the partial pressure of the generated water vapor. **Calculate** the upper limit for the partial pressure of water vapor to allow reaction (7) to proceed at 300°C . Here, the Gibbs formation energies of zinc oxide and water vapor at 300°C and 1 bar for all gaseous species are $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectively. 4pt

Metallic zinc is used as a negative electrode (anode) material for metal-air batteries. The electrode consists of Zn and ZnO . It uses the following redox reaction to generate electricity with the electromotive force (e.m.f.) at 25°C and pressure of 1 bar, E° .



- B.2** A zinc-air battery was discharged at 20 mA for 24 hours. **Calculate** the change in mass of the negative electrode (anode) of the battery. 3pt



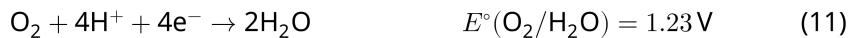
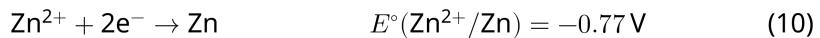
Mt. Fuji

- B.3** Consider the change of e.m.f. of a zinc-air battery depending on the environment. **Calculate** the e.m.f. at the summit of Mt. Fuji, where the temperature and altitude are -38°C (February) and 3776 m, respectively. The atmospheric pressure is represented by 5pt

$$P \text{ [bar]} = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15}\right)^{5.257} \quad (9)$$

at altitude h [m] and temperature T [$^{\circ}\text{C}$]. The molar ratio of oxygen in the atmosphere is 21%. The Gibbs energy change of reaction (8) is $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ at -38°C and 1 bar.

- B.4** **Calculate** the Gibbs energy change for reaction (6) at 25°C . Note that the standard reduction potentials, $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ and $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ at 25°C and 1 bar are given as (10) and (11), respectively. 9pt



Sinkin redox-kemia

| 11 % kokonaispisteistä | | | | | | | |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------------|
| Tehtävä | A.1 | A.2 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | Yhteensä |
| Pisteet | 6 | 5 | 4 | 3 | 5 | 9 | 32 |
| Tulos | | | | | | | |



Sinkkiä on pitkään käytetty lejeeringeissä kuten messingissä sekä teräksissä. Teollisuuden jätevesistä sinkki poistetaan saostamalla. Saostuma voidaan pelkistää metalliseksi sinkiksi, jolloin sinkki saadaan uudelleen käyttöön.

Osa A

Sinkkihydroksidi $\text{Zn}(\text{OH})_2(s)$ liukoisuteen liittyvät tasapainoreaktioyhtälöt ja tasapainovakiot lämpötilassa 25°C on annettu yhtälöissä 1–4.



Sinkin liukoisuus S (eli sinkin kokonaiskonsentraatio kylläisessä vesiliuoksessa) on annettu yhtälössä 5.

$$S = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})] \quad (5)$$

- A.1** Laske se pH-alue, jossa $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ -konsentraatio on suurin konsentraatioista $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ ja $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$, kun yhtälöiden 1–4 kuvaamat tasapainot ovat asettuneet. 6pt

- A.2** $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$:n kylläinen vesiliuos valmistettiin pH:ssa 7,00, ja se suodatettiin. Saatuun suodokseen lisättiin NaOH:a, jolloin liuoksen pH nousi arvoon 12,00. Laske saostuvan sinkin mooliosuus, kun pH nousee arvosta 7,00 arvoon 12,00. Mahdollisia tilavuuden tai lämpötilan muutoksia ei tarvitse huomioida. 5pt

Osa B

Seuraavassa vaiheessa sinkkihydroksidia kuumennetaan, jolloin saadaan sinkkioksidia seuraavan reaktiroyhtälön mukaisesti:



Sinkkioksidit pelkistetään metalliseksi sinkiksi vedyn avulla:



- B.1** Jotta reaktio 7 voi tapahtua 1 bar:n vetytpaineessa, täytyy syntyneen vesihöyry osapainetta pienentää. Laske vesihöyry osapaineelle yläraja, jossa reaktio 7 voi vielä tapahtua lämpötilassa 300 °C. Alla on annettu muodostumisen Gibbsin energiat sinkkioksidille ja vesihöyrylle lämpötilassa 300 °C ja kaikkien kaasujen osapaineissa 1 bar.
 $\Delta G_{\text{ZnO}}(300^\circ\text{C}) = -2,90 \cdot 10^2 \text{ kJ/mol}$ $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300^\circ\text{C}) = -2,20 \cdot 10^2 \text{ kJ/mol}$ 4pt

Metallista sinkkiä käytetään negatiivisena elektrodiina (anodina) metalli-ilma-paristoissa. Elektrodi koostuu Zn:stä ja ZnO:sta. Se hyödyntää alla esitettyä hapetus-pelkistysreaktiota sähkön tuottamiseen. Reaktion sähkömotorinen voima (e.m.f.) lämpötilassa 25 °C ja kaikkien kaasujen osapaineissa 1 bar on E° .



- B.2** Sinkki-ilma-paristoa purettiin 20 mA:n virralla 24 tunnin ajan. Laske pariston negatiivisen elektrodin (anodin) massan muutos. 3pt



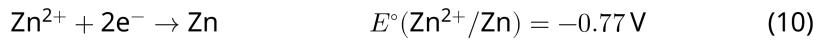
Fuji-vuori

- B.3** Pohditaan sinkki-ilma-pariston sähkömotorisen voiman muutosta erilaisissa olosuhteissa. **Laske** sähkömotorinen voima Fuji-vuoren huipulla. Fujilla lämpötila on -38°C (helmikuussa) ja vuoren korkeus on 3776 m. Ilman paine voidaan ilmaista yhtälöllä:

$$P \text{ [bar]} = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15} \right)^{5.257} \quad (9)$$

jossa korkeus on h [m] ja lämpötila T [$^{\circ}\text{C}$]. Hapen mooliosuus ilmakehässä on 21%. Reaktion 8 Gibbsin energian muutos on $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3,26 \cdot 10^2 \text{ kJ/mol}$ lämpötilassa -38°C ja paineessa 1 bar.

- B.4** **Laske** Gibbsin energian muutos reaktiolle 6 lämpötilassa 25°C . Huomaa, että standardipeikistyspotentiaalit $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ ja $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ lämpötilassa 25°C ja paineessa 1 bar on annettu yhtälöissä 10 ja 11.





FIN-1 C-4 A-1

A4-1
Finnish (Finland)

Sinkin redox-kemia

Osa A

A.1 (6 pt)

_____ < pH < _____



FIN-1 C-4 A-2

A4-2
Finnish (Finland)

A.2 (5 pt)

_____ %



FIN-1 C-4 A-3

A4-3
Finnish (Finland)

Osa B

B.1 (4 pt)

$p_{\text{H}_2\text{O}} =$ _____ bar

B.2 (3 pt)

_____ g



FIN-1 C-4 A-4

A4-4
Finnish (Finland)

B.3 (5 pt)

_____ V



FIN-1 C-4 A-5

A4-5
Finnish (Finland)

B.4 (9 pt)

$$\Delta G^\circ = \underline{\hspace{2cm}} \text{J/mol}$$

FIN-1 C-5 C-1

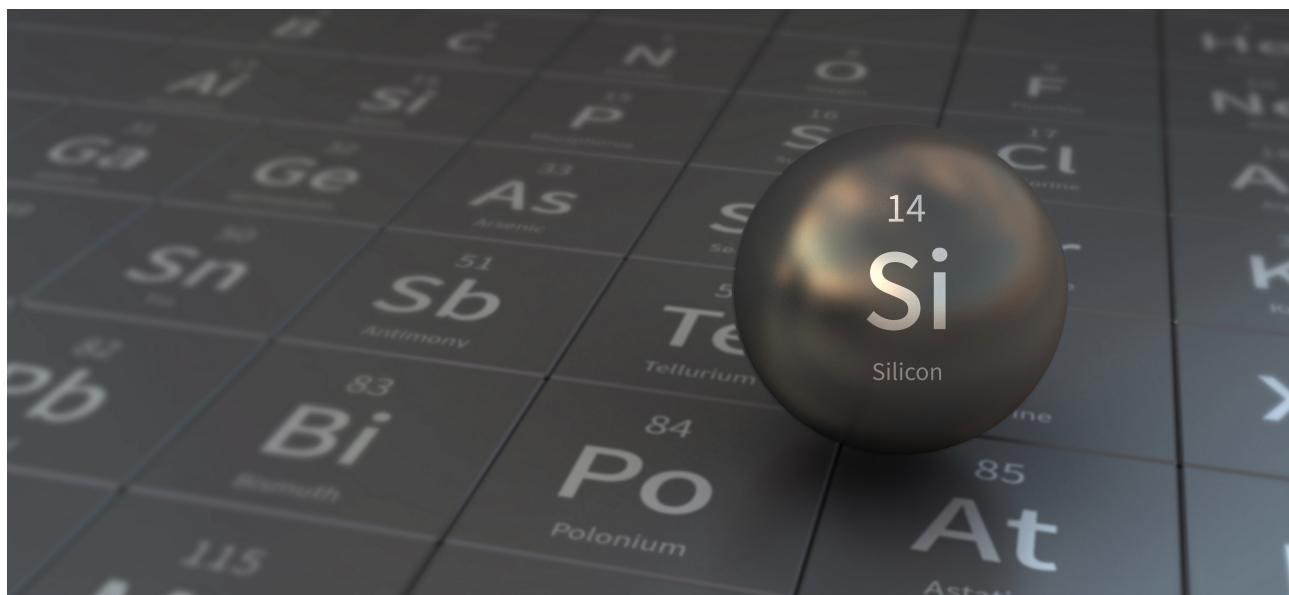
FIN-1 C-5 C
Aku Hertell

**IChO
Problem 5
Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Mysterious Silicon

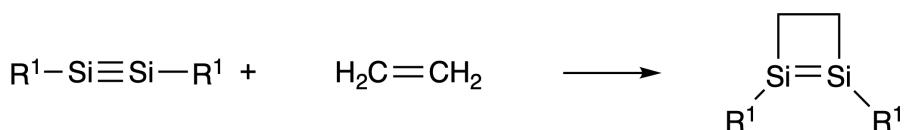
| 12 % of the total | | | | | | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Question | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | B.1 | B.2 | B.3 | Total |
| Points | 9 | 7 | 6 | 10 | 5 | 15 | 8 | 60 |
| Score | | | | | | | | |



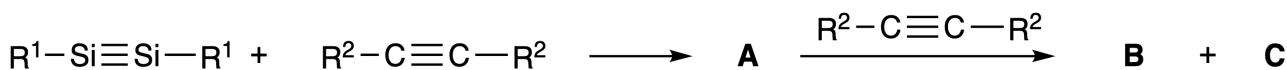
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

Part A

Unlike the carbon–carbon triple bond, the silicon–silicon triple bond in a compound formulated as $R^1\text{—Si}\equiv\text{Si—}R^1$ (R : organic substituent) is extremely reactive. For example, it reacts with ethylene to form a cyclic product that contains a four-membered ring.



When $R^1\text{—Si}\equiv\text{Si—}R^1$ is treated with an alkyne ($R^2\text{—C}\equiv\text{C—}R^2$), the four-membered-ring compound **A** is formed as an initial intermediate. Further reaction of another molecule of $R^2\text{—C}\equiv\text{C—}R^2$ with **A** affords isomers **B** and **C**, both of which have benzene-like cyclic conjugated structures, so-called ‘disilabenzenes’ that contain a six-membered ring and can be formulated as $(R^1\text{—Si})_2(R^2\text{—C})_4$.



The ^{13}C NMR analysis of the corresponding six-membered ring skeletons Si_2C_4 shows two signals for **B** and one signal for **C**.

A.1 **Draw** the structural formulae of **A**, **B**, and **C** using R^1 , R^2 , Si, and C, with one of the possible resonance structures. 9pt

A.2 **Calculate** the aromatic stabilization energy (ASE) for benzene and **C** (in the case of $R^1 = R^2 = H$) as positive values, considering the enthalpy change in some hydrogenation reactions of unsaturated systems shown below (Fig. 1). 7pt

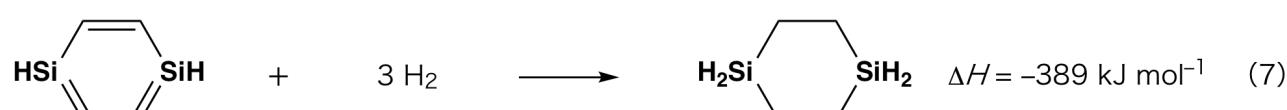
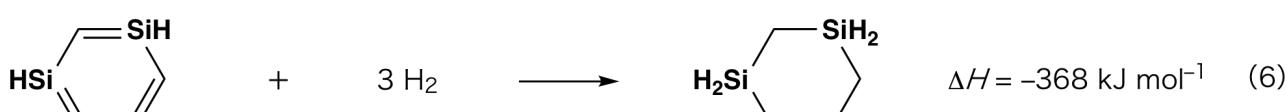


Fig. 1

When a xylene solution of **C** is heated, it undergoes isomerization to give an equilibrium mixture of compounds **D** and **E**. The molar ratio is **D** : **E** = 1 : 40.0 at 50.0 °C and **D** : **E** = 1 : 20.0 at 120.0 °C.

- A.3** Calculate ΔH for the transformation of **D** to **E**. Assume that ΔH does not depend on temperature. 6pt

The isomerization from **C** to **D** and to **E** proceeds via transformations of π -bonds into σ -bonds without breaking any σ -bonds. A ^{13}C NMR analysis revealed one signal for the Si_2C_4 skeleton of **D** and two signals for that of **E**. The skeleton of **D** does not contain any three-membered rings, while **E** has two three-membered rings that share an edge.

- A.4** Draw the structural formulae of **D** and **E** using R^1 , R^2 , Si, and C. 10pt

Part B

Silicon is able to form highly coordinated compounds (> four substituents) with electronegative elements such as fluorine. As metal fluorides are often used as fluorination reagents, highly coordinated silicon fluorides also act as fluorination reagents.

The fluorination reaction of CCl_4 using Na_2SiF_6 was carried out as follows.

- **Standardization of Na_2SiF_6 solution :**

• Preparation

Aqueous solution **F**: 0.855 g of Na_2SiF_6 ($188.053 \text{ g mol}^{-1}$) dissolved in water (total volume: 200 mL).

Aqueous solution **G**: 6.86 g of $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ($568.424 \text{ g mol}^{-1}$) dissolved in water (total volume: 200 mL).

• Procedure

Precipitation titration of a solution **F** (50.0 mL) by dropwise adding solution **G** in the presence of xylenol orange, which coordinates to Ce^{3+} , as an indicator. After adding 18.8 mL of solution **G**, the color of the solution changes from yellow to magenta. The generated precipitate is a binary compound that contains Ce^{3+} , and the only resulting silicon compound is $\text{Si}(\text{OH})_4$.

- B.1** Write the balanced equation for the reaction of Na_2SiF_6 with $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. 5pt

- **Reaction of CCl_4 with Na_2SiF_6 :**

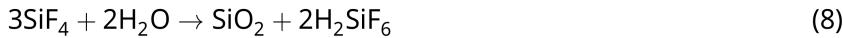
(Substance losses by e.g. evaporation are negligible during the following operations.)

$\text{Na}_2\text{SiF}_6(x \text{ [g]})$ was added to CCl_4 (500.0 g) and heated to 300 °C in a sealed pressure-resistant reaction vessel. The unreacted Na_2SiF_6 and generated NaCl were removed by filtration. The filtrate was diluted to a total volume of 1.00 L with CCl_4 (solution **H**). The ^{29}Si and ^{19}F NMR spectra of solution **H** showed SiF_4 as the only silicon compound. In the ^{19}F NMR spectrum, in addition to SiF_4 , signals corresponding to CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , and CF_4 were observed (cf. Table 1). The integration ratios in the ^{19}F NMR spectrum are proportional to the number of fluorine nuclei.

Table 1

| ^{19}F NMR data | CFCl_3 | CF_2Cl_2 | CF_3Cl | CF_4 |
|--------------------------|-----------------|--------------------------|------------------------|---------------|
| Integration ratio | 45.0 | 65.0 | 18.0 | 2.0 |

SiF_4 is hydrolyzed to form H_2SiF_6 according to the following eq. 8:



Solution **H** (10 mL) was added to an excess amount of water, which resulted in the complete hydrolysis of SiF_4 . After separation, the H_2SiF_6 generated from the hydrolysis in the aqueous solution was neutralized and completely converted to Na_2SiF_6 (aqueous solution **J**).

The precipitate of unreacted Na_2SiF_6 and NaCl , which was removed by filtration in the initial step (underlined), was completely dissolved in water to give an aqueous solution (solution **K**; 10.0 L).

Then, additional precipitation titrations using solution **G** were carried out, and the endpoints of the titrations with **G** were as follows:

- For solution **J** (entire amount): 61.6 mL.
- For 100 mL of solution **K**: 44.4 mL.

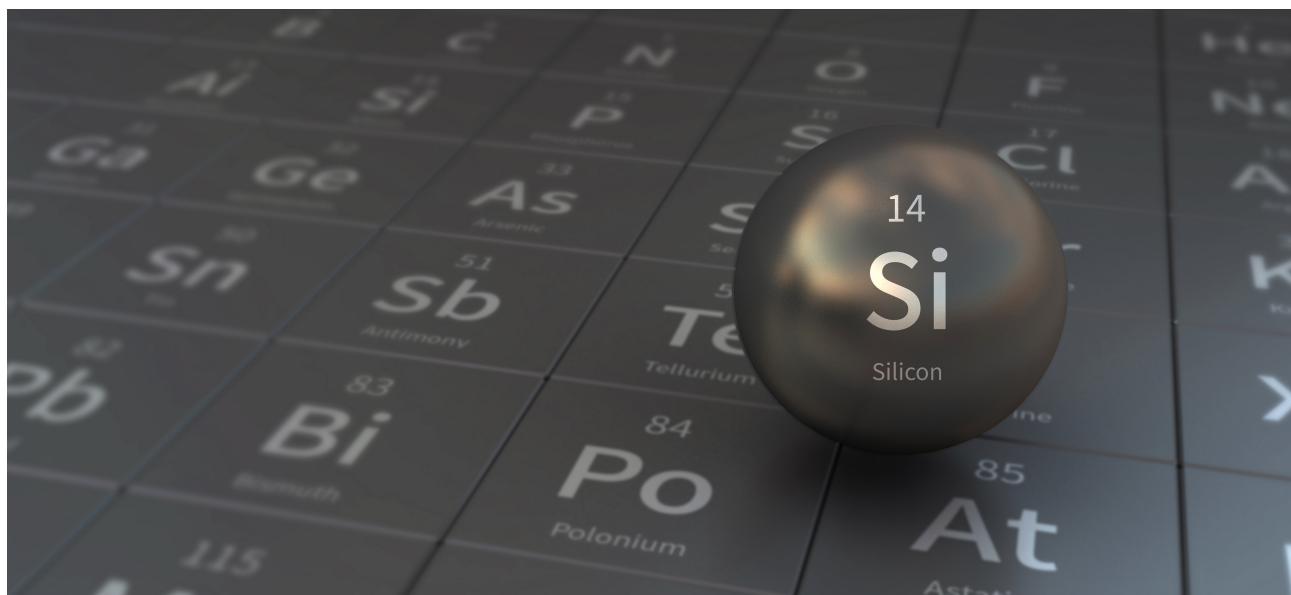
It should be noted here that the coexistence of NaCl or SiO_2 has no effect on the precipitation titration.

B.2 **Calculate** the mass of the NaCl produced in the reaction vessel (information **15pt** underlined), and **calculate** the mass (x [g]) of the Na_2SiF_6 used as a starting material.

B.3 77.8% of the CCl_4 used as a starting material was unreacted. **Calculate** the mass **8pt** of CF_3Cl generated.

Mystinen pii

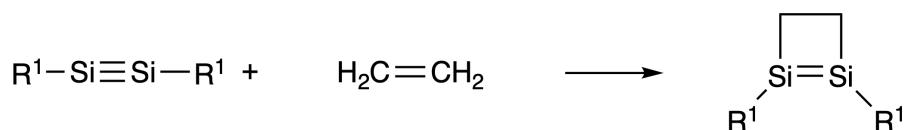
| 12 % kokonaispisteistä | | | | | | | | |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Tehtävä | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | B.1 | B.2 | B.3 | Yhteensä |
| Pisteet | 9 | 7 | 6 | 10 | 5 | 15 | 8 | 60 |
| Tulos | | | | | | | | |



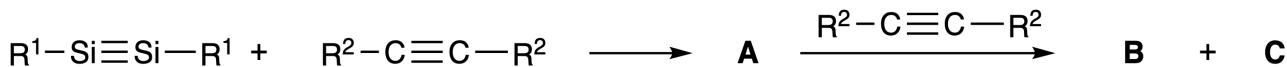
Vaikka pii on hiilen tavoin ryhmän 14 alkua, niiden ominaisuudet eroavat toisistaan huomattavasti.

Osa A

Toisin kuin hiili-hiili-kolmoissidos, pii-pii-kolmoissidos on äärimmäisen reaktiivinen. Yhdisteessä se on muotoa $R^1-Si \equiv Si-R^1$ (R : orgaaninen substituentti). Se esimerkiksi reagoi eteenin kanssa muodostaen syklisen tuotteen, joka sisältää neliatomisen renkaan.



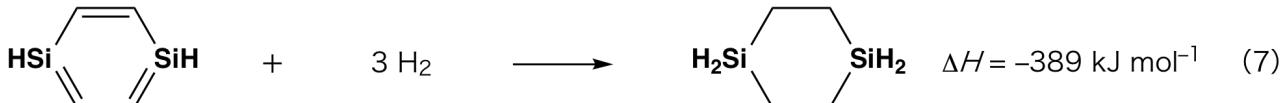
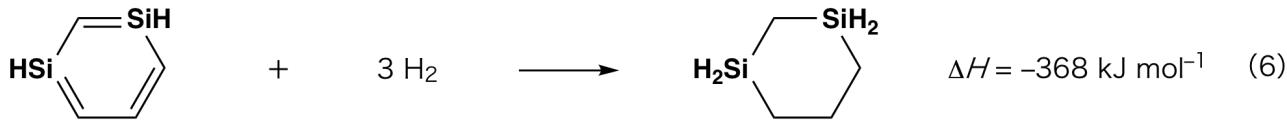
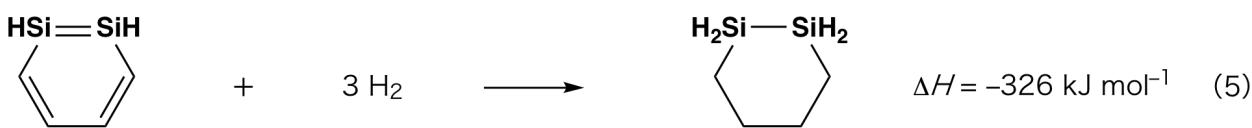
Kun $R^1-Si \equiv Si-R^1$ -yhdistettä käsitellään alkyynillä ($R^2-C \equiv C-R^2$), muodostuu ensimmäisenä välituotteena neliatomisen renkaan sisältävä yhdiste **A**. **A**:n reaktio toisen $R^2-C \equiv C-R^2$ -molekylin kanssa tuottaa isomeerit **B** ja **C**, joilla kummallakin on bentseenin kaltainen syklinen konjugoitunut rakenne, niin sanottu disilabentseeni. Tämä rakenne sisältää kuusiatomisen renkaan ja voidaan kirjoittaa muotoon $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$.



Vastaavien kuusiatomisten renkaiden Si_2C_4 -rakenteiden ^{13}C -NMR-analyysissä nähdään kaksi signaalia **B**:lle ja yksi signaali **C**:lle.

A.1 **Piirrä** yhdisteiden **A**, **B** ja **C** rakenteet (jokin mahdollisista resonanssirakenteista) käyttäen merkintöjä R^1 , R^2 , Si ja C. 9pt

A.2 **Laske** aromaattinen stabilisaatioenergia (ASE) bentseenille sekä yhdisteelle **C** (kun $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$) positiivisina arvoina ottaen huomioon Kuvassa 1 esitetyt eräiden tyydyttymättömien systeemien vedytsreaktioiden entalpianmuutokset. 7pt



Kuva 1

Kun **C**:n ksyleeniliuosta lämmitetään, se isomeroituu tuottaen tasapainoseoksen yhdisteitä **D** ja **E**. Näiden moolisuhde on **D : E** = 1 : 40,0 lämpötilassa 50,0 °C ja **D : E** = 1 : 20,0 lämpötilassa 120,0 °C.

A.3 Lasko ΔH , kun **D** muuttuu **E**:ksi. Oleta, että ΔH ei riipu lämpötilasta. 6pt

C:n isomeraatio **D**:ksi ja **E**:ksi tapahtuu, kun π -sidokset muuttuvat σ -sidoksiksi katkaisematta yhtään σ -sidosta. ^{13}C -NMR-analyysi paljasti yhden signaalin yhdisteen **D** Si_2C_4 -selkärangasta ja kaksi signaalia yhdisteen **E** vastaavasta selkärangasta. Yhdisten **D** rakenne ei sisällä yhtään kolmiamomista rengasta, kun taas yhdisteessä **E** on kaksi kolmiamomista rengasta, joilla on yhteinen kulma.

A.4 Piirrä yhdisteiden **D** ja **E** rakenteet käyttäen merkintöjä R^1 , R^2 , Si ja C. 10pt

Osa B

Pii pystyy muodostamaan korkeasti koordinoituneita yhdisteitä (> neljä substituenttia) elektronegatiivisten alkuaineiden, kuten fluorin, kanssa. Metallifluorideita käytetään usein fluorausreagensseina. Myös korkeasti koordinoituneet piifluoridit toimivat fluorausreagensseina.

CCl_4 :n fluorattiin Na_2SiF_6 :lla seuraavasti.

- **Na₂SiF₆-liuoksen standardointi:**

· Valmistelu

Vesiliuos **F**: 0,855 g Na_2SiF_6 :a (188,053 g/mol) liuotettuna veteen (kokonaistilavuus: 200 ml).

Vesiliuos **G**: 6,86 g $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$:a (568,424 g/mol) liuotettuna veteen (kokonaistilavuus: 200 ml).

· Käytännön suoritus

Liuoksen **F** (50,0 ml) saostustitraus tehtiin lisäämällä liuosta **G** tipoitain ksylénolioranssin toimiessa indikaattorina. Ksylénolioransi koordinoituu Ce^{3+} -ioniin. Kun liuosta **G** oli lisätty 18,8 ml, liuoksen väri muuttui keltaisesta purppuraksi. Muodostunut saostuma on binäärinen yhdiste, joka sisältää Ce^{3+} -ionin, ja ainoa muodostuva piyhdiste on $\text{Si}(\text{OH})_4$.

B.1 Kirjoita tasapainotettu reaktioyhtälö Na_2SiF_6 :n reaktiolle $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$:n kanssa. 5pt

- **CCl₄:n reaktio Na₂SiF₆:n kanssa:**

(Aineiden häviäminen esim. haihtumalla on olematonta seuraavien vaiheiden aikana.)

Na_2SiF_6 :a (x [g]) lisättiin yhdisteeseen CCl_4 (500,0 g) ja lämmitettiin 300 °C:een suljetussa, painetta kestävässä reaktioastiassa. Reagoimaton Na_2SiF_6 ja muodostunut NaCl poistettiin suodattamalla. Suodos lajmennettiin 1,00 litran kokonaistilavuuteen CCl_4 :lla (liuos **H**). Liuoksesta **H** mitattiin ^{29}Si - ja ^{19}F -NMR-spektrit, jotka näyttivät SiF_4 :n ainoana piyhdisteenä. ^{19}F -NMR-spektrissä nähtiin SiF_4 :n lisäksi signaalit, jotka vastasivat yhdisteitä CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl ja CF_4 (Taulukko 1). ^{19}F -NMR-spektrin signaalien integrointisuhteet ovat verrannollisia fluoriydinten määrään.

Taulukko 1

| ^{19}F -NMR-data | CFCl_3 | CF_2Cl_2 | CF_3Cl | CF_4 |
|---------------------------|-----------------|--------------------------|------------------------|---------------|
| Integrointisuhde | 45,0 | 65,0 | 18,0 | 2,0 |

SiF_4 hydrolysoituu muodostaen H_2SiF_6 :a yhtälön 8 mukaisesti:



Liuos **H** (10 ml) lisättiin ylimäärään vettä, mistä seurasi SiF_4 :n täydellinen hydrolyysi. Erotuksen jälkeen vesiliuoksessa hydrolyysissä muodostunut H_2SiF_6 neutraloitiin ja muunnettiin täydellisesti Na_2SiF_6 :ksi (vesiliuos **J**).

Reagoimattomasta Na_2SiF_6 :sta ja NaCl:sta muodostunut saostuma, joka oli poistettu suodattamalla ensimmäisessä vaiheessa (alleviivattu tieto), liuotettiin kokonaan veteen (vesiliuos **K**; 10,0 l).

Seuraavaksi liuoksella **G** tehtiin lisää saostustitrauksia. Titrausten päätelokitit titrattaessa liuoksella **G** olivat seuraavat:

- Liuokselle **J** (koko määälle): 61,6 ml.
- 100 ml:lle liuosta **K**: 44,4 ml.

NaCl ja SiO_2 eivät vaikuta saostustitraukseen.

B.2 Laske reaktioastiassa tuotetun NaCl:n massa (alleviivattu tieto), ja laske lähtöaineena käytetyn Na_2SiF_6 :n massa (x [g]). 15pt

B.3 77,8 % lähtöaineena käytetystä CCl_4 :sta jäi reagoimatta. Laske muodostuneen CF_3Cl :n massa. 8pt



FIN-1 C-5 A-1

A5-1
Finnish (Finland)

Mystinen pii

Osa A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)

B (3 pt)

C (3 pt)

A.2 (7 pt)

C_6H_6 :

kJ/mol, **C** :

kJ/mol



FIN-1 C-5 A-2

A5-2

Finnish (Finland)

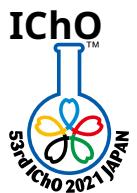
Finnish (Finland)

A.3 (6 pt)

A.4 (10 pt)

D (5 pt)

E (5 pt)



FIN-1 C-5 A-3

A5-3
Finnish (Finland)

Osa B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Jatkuu seuraavalla sivulla)



FIN-1 C-5 A-4

A5-4
Finnish (Finland)

B.2 (cont.)

NaCl : _____ g, Na₂SiF₆ : _____ g



FIN-1 C-5 A-5

A5-5
Finnish (Finland)

B.3 (8 pt)

CF₃Cl : _____ g

FIN-1 C-6 C-1

FIN-1 C-6 C
Aku Hertell

**IChO
Problem 6
Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

The Solid-State Chemistry of Transition Metals

| 13 % of the total | | | | | | | | | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Question | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | C.1 | C.2 | C.3 | Total |
| Points | 6 | 3 | 3 | 6 | 4 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | 45 |
| Score | | | | | | | | | | | |



Volcano at Sakurajima island

Part A

Japan is one of the countries with the highest numbers of volcanos worldwide. When silicate minerals crystallize from magma, a part of the transition-metal ions (M^{n+}) in the magma is incorporated into the silicate minerals. The M^{n+} studied in the problem are coordinated by oxide ions (O^{2-}) and adopt a four-coordinate tetrahedral (T_d) geometry in the magma and six-coordinate octahedral (O_h) geometry in the silicate minerals, both of which exhibit a high-spin electron configuration. The distribution coefficient of M^{n+} between the silicate minerals and magma, D , can be expressed by:

$$D = \frac{[M]_s}{[M]_l}$$

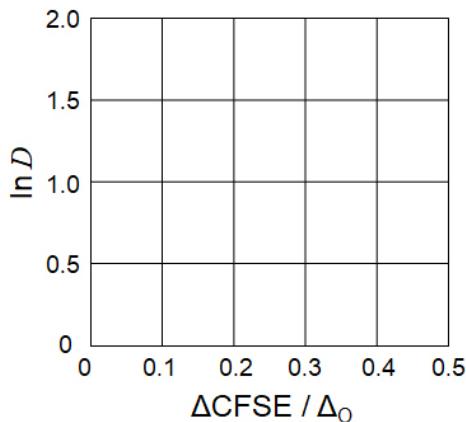
where $[M]_s$ and $[M]_l$ are the concentrations of M^{n+} in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the D values of Cr^{2+} and Mn^{2+} as examples.

| | Cr^{2+} | Mn^{2+} |
|-----|-----------|-----------|
| D | 7.2 | 1.1 |

Let Δ_O and CFSE^O be the energy separation of the d-orbitals of M^{n+} and the crystal-field stabilization energy in a O_h field, respectively. Let Δ_T and CFSE^T be those in a T_d field.

- A.1** **Calculate** $|\text{CFSE}^O - \text{CFSE}^T| = \Delta\text{CFSE}$ in terms of Δ_O for Cr^{2+} , Mn^{2+} , and Co^{2+} ; 6pt
assume $\Delta_T = 4/9\Delta_O$.

- A.2** A linear relationship is observed by plotting $\ln D$ against $\Delta\text{CFSE} / \Delta_O$ in the Cartesian coordinate system shown below. 3pt
Estimate D for Co^{2+} .



Metal oxides MO (M : Ca, Ti, V, Mn, or Co) crystallize in a rock-salt structure wherein the M^{n+} adopts an O_h geometry with a high-spin electron configuration. The lattice enthalpy of these oxides is mainly governed by the Coulomb interactions based on the radius and charge of the ions and some contributions from the CFSE of M^{n+} in the O_h field.

- A.3** **Choose** the appropriate set of lattice enthalpies [kJ mol^{-1}] from one of the options (a) to (f). 3pt

| | CaO | TiO | VO | MnO | CoO |
|------------|------------|------------|-----------|------------|------------|
| (a) | 3460 | 3878 | 3913 | 3810 | 3916 |
| (b) | 3460 | 3916 | 3878 | 3810 | 3913 |
| (c) | 3460 | 3913 | 3916 | 3810 | 3878 |
| (d) | 3810 | 3878 | 3913 | 3460 | 3916 |
| (e) | 3810 | 3916 | 3878 | 3460 | 3913 |
| (f) | 3810 | 3913 | 3916 | 3460 | 3878 |

Part B

A mixed oxide **A**, which contains La^{3+} and Cu^{2+} , crystallizes in a tetragonal unit cell shown in Fig.1. In the $[\text{CuO}_6]$ octahedron, the Cu-O length along the z-axis (l_z) is longer than that of the x-axis (l_x), and $[\text{CuO}_6]$ is distorted from the regular O_h geometry. This distortion removes the degeneracy of the e_g orbitals ($d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2}).

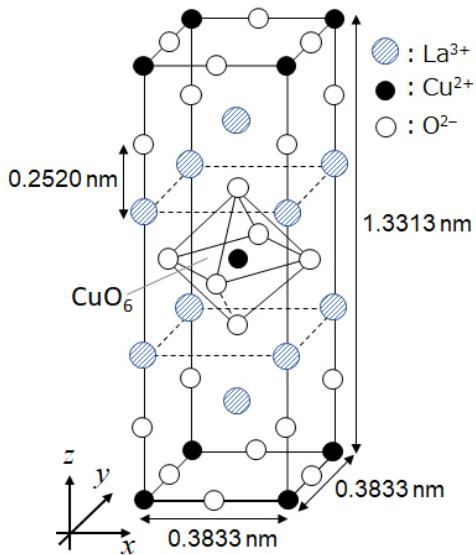


Fig. 1

A can be synthesized by thermal decomposition (pyrolysis) of complex **B**, which is formed by mixing metal chlorides in dilute aqueous ammonia solution containing squaric acid $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, i.e., a diacid. The pyrolysis behavior of **B** in dry air shows a weight loss of 29.1% up to 200°C due to the loss of crystallization water, followed by another weight loss up to 700°C due to the release of CO_2 . The total weight loss during the formation of **A** from **B** is 63.6%. It should be noted that only water and CO_2 are released in the pyrolysis reaction.

| | | |
|------------|--|-----|
| B.1 | <u>Write</u> the chemical formulae for A and B . | 6pt |
|------------|--|-----|

| | | |
|------------|--|-----|
| B.2 | <u>Calculate</u> l_x and l_z using Fig. 1. | 4pt |
|------------|--|-----|

| | | |
|------------|---|-----|
| B.3 | For Cu^{2+} in the distorted $[\text{CuO}_6]$ octahedron in A of Fig. 1, <u>write</u> the names of the split e_g orbitals ($d_{x^2-y^2}$ and d_{z^2}) in (i) and (ii), and <u>draw</u> the electron configuration in the dotted box in your answer sheet. | 4pt |
|------------|---|-----|

A is an insulator. When one La^{3+} is substituted with one Sr^{2+} , one hole is generated in the crystal lattice that can conduct electricity. As a result, the Sr^{2+} -doped **A** shows superconductivity below 38 K. When a substitution reaction took place for **A**, 2.05×10^{27} holes m^{-3} were generated.

- B.4** **Calculate** the percentage of Sr^{2+} substituted for La^{3+} based on the mole ratio 4pt in the substitution reaction. Note that the valences of the constituent ions and the crystal structure are not altered by the substitution reaction.

Part C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ is composed of four CH_3CO_2^- coordinated to two Cu^{2+} (Fig. 2A). $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ exhibits high levels of structural symmetry, with two axes passing through the carbon atoms of the four CH_3CO_2^- and an axis passing through the two Cu^{2+} , all of which are oriented orthogonal relative to each other. When a dicarboxylate ligand is used instead of CH_3CO_2^- , a "cage complex" is formed. The cage complex $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$ is composed of planar dicarboxylate **L1** (Fig. 2B) and Cu^{2+} (Fig. 2C). The angle θ between the coordination directions of the two carboxylates, indicated by the arrows in Fig. 2B, determines the structure of the cage complex. The θ is 0° for **L1**. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 2.

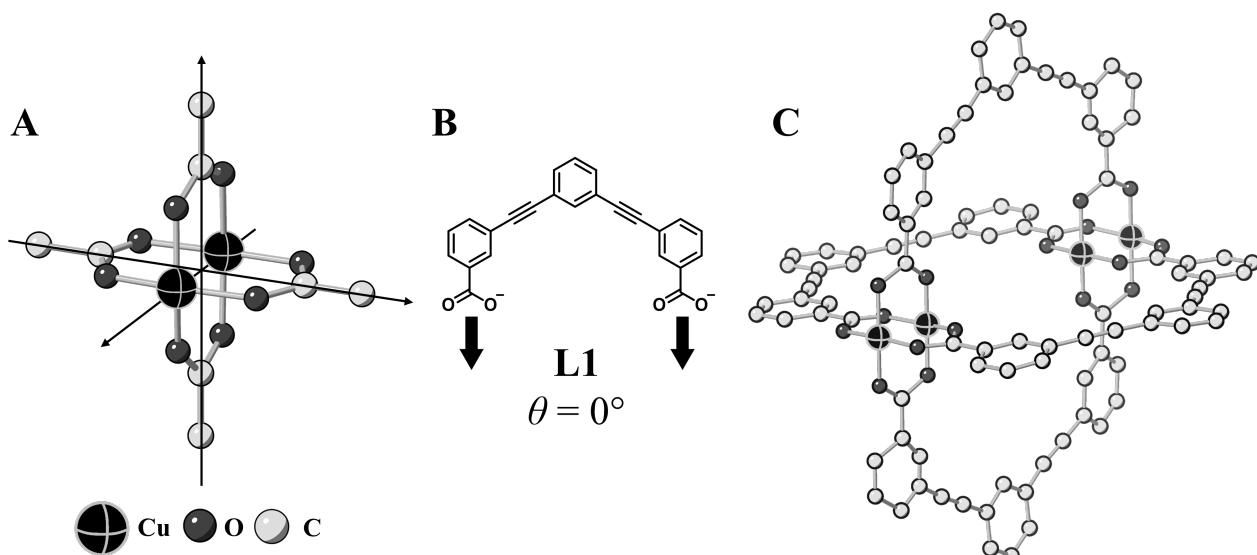
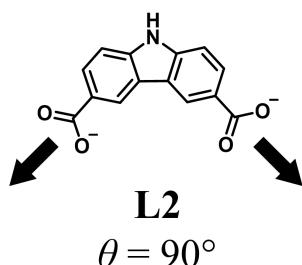


Fig. 2

- C.1** The θ of the planar dicarboxylate **L2** below is fixed to 90° . If the composition of the cage complex formed from **L2** and Cu^{2+} is $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$, give the smallest integer combination of n and m . Assume that only the CO_2^- groups of **L2** form a coordination bond to Cu^{2+} ions. 5pt



A zinc complex, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, contains four tetrahedral Zn^{2+} , six CH_3CO_2^- , and one O^{2-} (Fig. 3A). In $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$, the O^{2-} is located at the origin, and the three axes passing through the carbon atoms of CH_3CO_2^- are oriented orthogonal relative to each other. When *p*-benzenedicarboxylate (Fig. 3B, **L3**, $\theta = 180^\circ$) is used instead of CH_3CO_2^- , the Zn^{2+} clusters are linked to each other to form a crystalline solid (**X**) that is called a “porous coordination polymer” (Fig. 3C). The composition of **X** is $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$, and it has a cubic crystal structure with nano-sized pores. One pore is represented as a sphere in Fig. 3D, and each tetrahedral Zn^{2+} cluster is represented as a dark gray polyhedron in Fig. 3C and 3D. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 3.

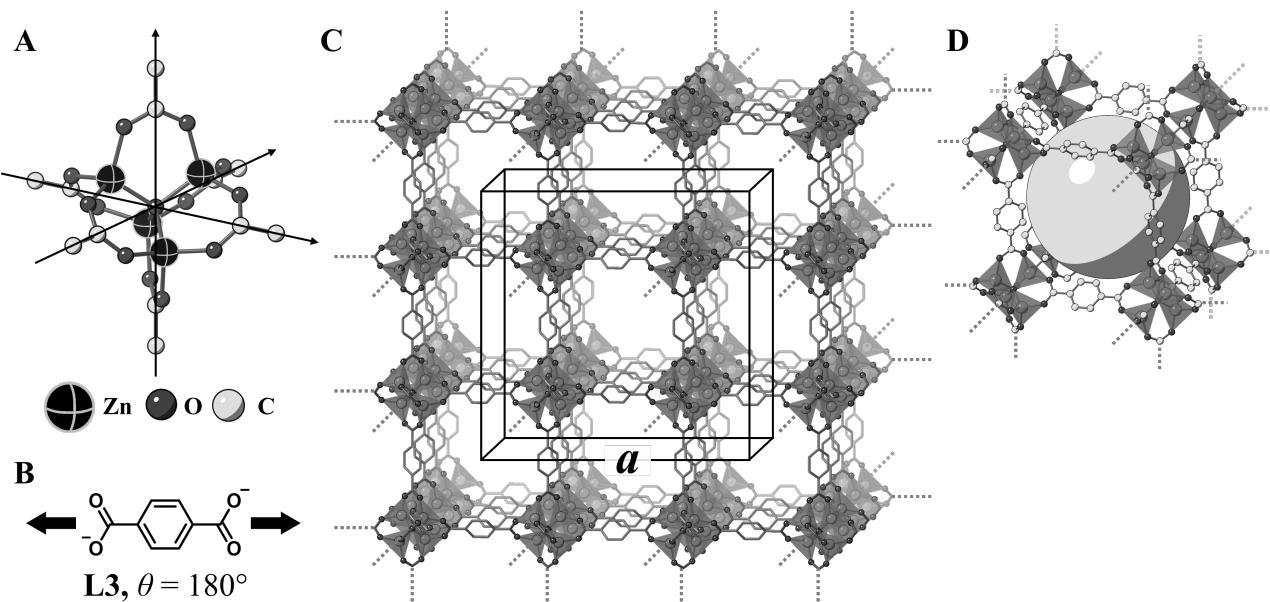


Fig. 3

- C.2** **X** has a cubic unit cell with a side length of a (Fig. 3C) and a density of 0.592 g cm^{-3} . **Calculate** a in [cm]. 5pt

- C.3** **X** contains a considerable number of pores, and 1 g of **X** can accommodate $3.0 \times 10^2 \text{ mL}$ of CO_2 gas in the pores at 1 bar and 25°C . **Calculate** the average number of CO_2 molecules per pore. 5pt

Siirtymämetallien kiinteän tilan kemia

| 13 % kokonaispisteistä | | | | | | | | | | | |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Tehtävä | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | C.1 | C.2 | C.3 | Yhteensä |
| Pisteet | 6 | 3 | 3 | 6 | 4 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | 45 |
| Tulos | | | | | | | | | | | |



Tulivuori Sakurajima-saarella

Osa A

Japani on yksi maailman vulkaanisimmista maista. Kun silikaattimineraalit kiteytyvät magmasta, osa magman siirtymämetalli-ioneista (M^{n+}) päätyy mineraalien joukkoon. Tässä tehtävässä tutkittavat M^{n+} -ionit ovat koordinointuneet happy-ioneihin (O^{2-}). Ne muodostavat neljäkoordinointuneita tetraedrisia rakenteita magmassa (T_d) ja kuusikoordinointuneita oktaedrisia rakenteita silikaattimineraaleissa (O_h). Molemmat rakenteet ovat high-spin elektronikonfiguraatioita. Metalli-ionien M^{n+} jakautumista silikaattimineraalien ja magman välillä voidaan kuvata jakautumisvakiolla D , jonka lauseke on:

$$D = \frac{[M]_s}{[M]_l}$$

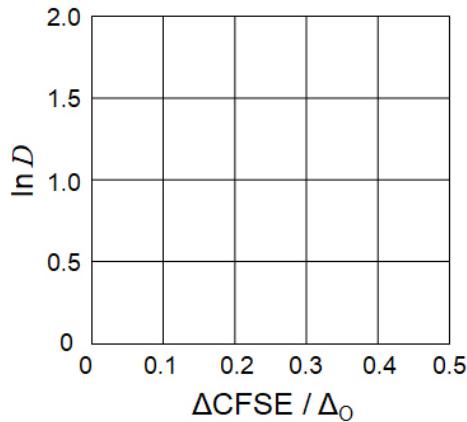
Tässä $[M]_s$ ja $[M]_l$ ovat metalli-ionin M^{n+} konsentraatiot silikaatissa (alaindeksi s) ja magmassa (alaindeksi l). Alla olevassa taulukossa on esitetty esimerkkinä Cr^{2+} :n ja Mn^{2+} :n D-arvot.

| | Cr^{2+} | Mn^{2+} |
|-----|-----------|-----------|
| D | 7.2 | 1.1 |

Metalli-ionin M^{n+} d-orbitaalien hajaantumisen energiaero O_h -kentässä on Δ_O . Merkitään kidekentän stabilisaatioenergiaa tässä kentässä $CFSE^0$. Vastaavasti T_d -kentässä energiaero on Δ_T ja stabilisaatioenergia $CFSE^T$.

A.1 Laske $|CFSE^0 - CFSE^T| = \Delta CFSE$ metalli-ioneille Cr^{2+} , Mn^{2+} ja Co^{2+} Δ_O :n avulla ; 6pt
oleta, että $\Delta_T = 4/9\Delta_O$.

A.2 Kun piirretään kuvaaja, jossa $\ln D$ esitetään $\Delta CFSE / \Delta_O$:n funktiona, saadaan suora.
Arvioi D :n arvo ionille Co^{2+} .



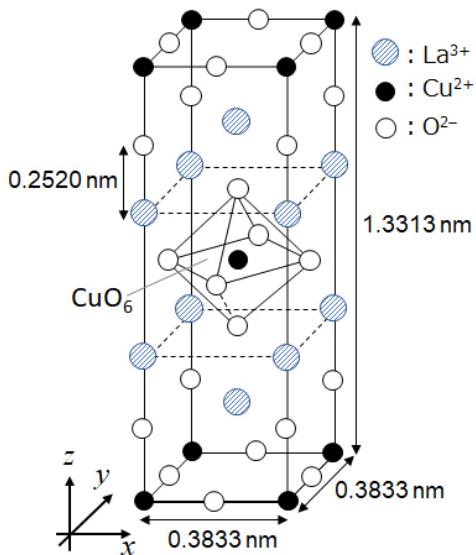
Metallioksidit MO (M: Ca, Ti, V, Mn tai Co) kiteytyvät ruokasuolan rakenteeseen. Tässä rakenteessa metallioneilla M^{n+} on O_h -geometria, ja ne ovat high-spin elektronikonfiguraatiossa. Näiden oksidien hilaenergia määräytyy pääasiassa coulombisten vuorovaikutusten kautta, joissa vaikuttavina tekijöinä ovat ionien sääteet sekä varaukset. Myös O_h -kentässä olevien M^{n+} -ionien CFSE:llä on pieni vaikutus hilaenergiaan.

A.3 Valitse oikea joukko hilaenergioita (yksikkö kJ/mol) vaihtoehdista (a) - (f). 3pt

| | CaO | TiO | VO | MnO | CoO |
|------------|------------|------------|-----------|------------|------------|
| (a) | 3460 | 3878 | 3913 | 3810 | 3916 |
| (b) | 3460 | 3916 | 3878 | 3810 | 3913 |
| (c) | 3460 | 3913 | 3916 | 3810 | 3878 |
| (d) | 3810 | 3878 | 3913 | 3460 | 3916 |
| (e) | 3810 | 3916 | 3878 | 3460 | 3913 |
| (f) | 3810 | 3913 | 3916 | 3460 | 3878 |

Osa B

Sekaoksidi **A** koostuu La^{3+} - ja Cu^{2+} -ioneista. Se kiteytyy tetragonaaliseen alkeiskoppiin, joka on esitetty Kuvalta 1. Kuvan $[\text{CuO}_6]$ -oktaedrissa Cu-O pituus z-akselin suunnassa (l_z) on pidempi kuin vastaava pituus x-akselin suunnassa (l_x). $[\text{CuO}_6]$ on siis vääritystyntä normaalilin O_h -geometriaan nähdyn. Tämä väärityminen poistaa e_g -orbitaalien ($d_{x^2-y^2}$ ja d_{z^2}) degeneraation.



Kuva 1

A voidaan valmistaa hajottamalla termisesti kompleksi **B** (pyrolyysi). **B** voidaan valmistaa sekoittamalla metalliklorideja laimeassa ammoniakkiliuoksessa, jossa on myös kahdenarvoista happoa $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$. **B**:n pyrolyysi kuivassa ilmassa johtaa 29,1 %:n massanmenetykseen, kun lämpötila nousee 200 °C:een. Muutos johtuu kideveden poistumisesta. Tätä seuraa toinen massanmuutos, kun lämpötila nousee 700 °C:een. Tällöin vapautuu CO_2 :a. Kokonaisuudessa massanmuutos **B**:n muuttuessa **A**:ksi on 63,6 %. Huomattavaa on, että pyrolyysissä vapautuu ainoastaan vettä ja CO_2 :a.

| | | |
|------------|--|-----|
| B.1 | <u>Kirjoita</u> yhdisteiden A ja B kemialliset kaavat. | 6pt |
|------------|--|-----|

| | | |
|------------|---|-----|
| B.2 | <u>Laske</u> l_x ja l_z käyttäen hyödyksi Kuva 1. | 4pt |
|------------|---|-----|

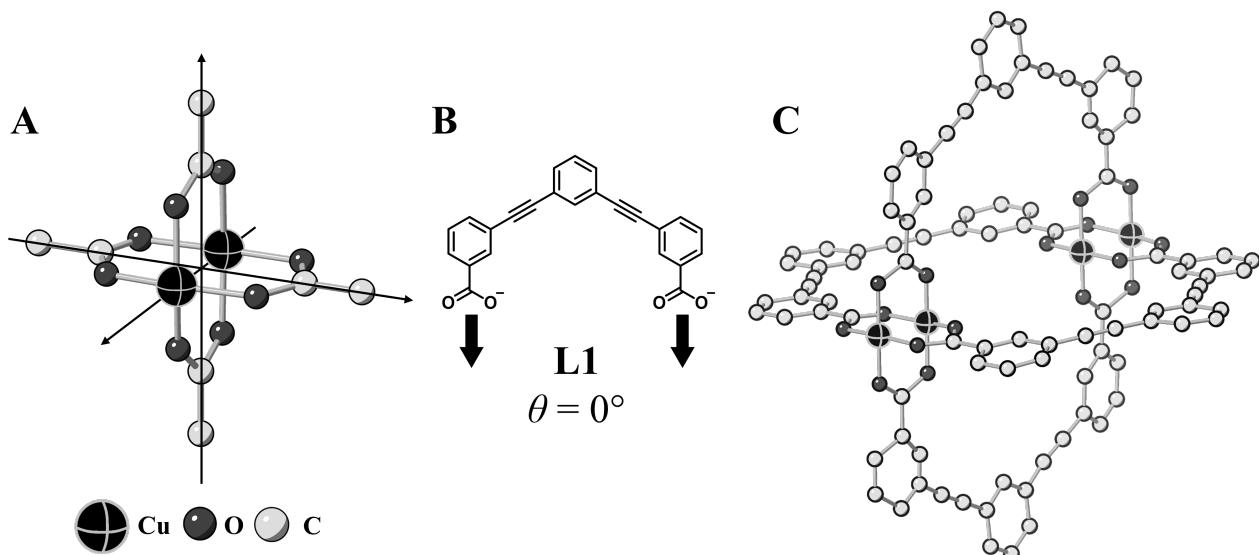
| | | |
|------------|---|-----|
| B.3 | <u>Kirjoita</u> Kuvan 1 rakenteen A väärityyneen $[\text{CuO}_6]$ -oktaedrin Cu^{2+} -ionin hajaantuneiden e_g -orbitaalien nimet ($d_{x^2-y^2}$ ja d_{z^2}) viivoille (i) ja (ii) vastauslaatikon kuvalan mukaisesti. <u>Piirrä</u> elektronikonfiguraatio piirretyn kuvaajan laatikoihin. | 4pt |
|------------|---|-----|

A on eriste. Kun yksi La^{3+} -ioni vaihdetaan rakenteessa Sr^{2+} -ioniksi, syntyy hilaan yksi aukko, joka voi johtaa sähköä. Tämän seurauksena Sr^{2+} -seostettu **A** on suprajohde alle 38 K:n lämpötilassa. Kun substituutioreaktio tapahtui yhdisteelle **A**, muodostui yhteensä $2,05 \cdot 10^{27}$ aukkoa per m^3 .

B.4 **Laske** substituutiossa käytettyjen Sr^{2+} -ionien prosenttiosuus. Käytä apuna substituutioreaktion moolisuhdetta. Huomaa, että ionien valenssit eivät muutu reaktiossa. Myös kärkinesteriväistä ei muutu.

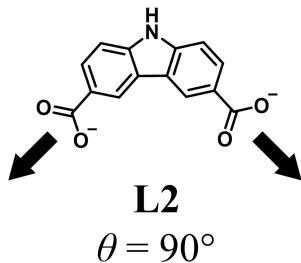
Osa C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ koostuu neljästä Cu^{2+} -ioniin koordinoituneesta CH_3CO_2^- -ionista (Kuva 2A). $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ -rakenteella on suuri symmetria. Rakenteessa kaksi symmetria-akselia kulkee CH_3CO_2^- -ryhmien hiilialtomien läpi, ja yksi kahden Cu^{2+} -ionin läpi. Kaikki akselit ovat kohtisuorassa toisiaan vastaan. Kun dikarboksylaattiligandia käytetään CH_3CO_2^- :n asemasta, muodostuu nk. "häkkikompleksi". Häkkikompleksi $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$ muodostuu tasomaisista dikarboksylaattiligandeista **L1** (Kuva 2B) ja Cu^{2+} :sta (Kuva 2C). Kulma θ , joka muodostuu kahden koordinoituvan karboksylaattiryhmän välille, on merkity Kuvaan 2B nuolilla. Tämä kulma määrittää häkkikompleksin rakenteen. Rakenteelle **L1** kulma θ on 0° . Huomaa, että vetyatomeja ei ole esitetty Kuvalta 2.

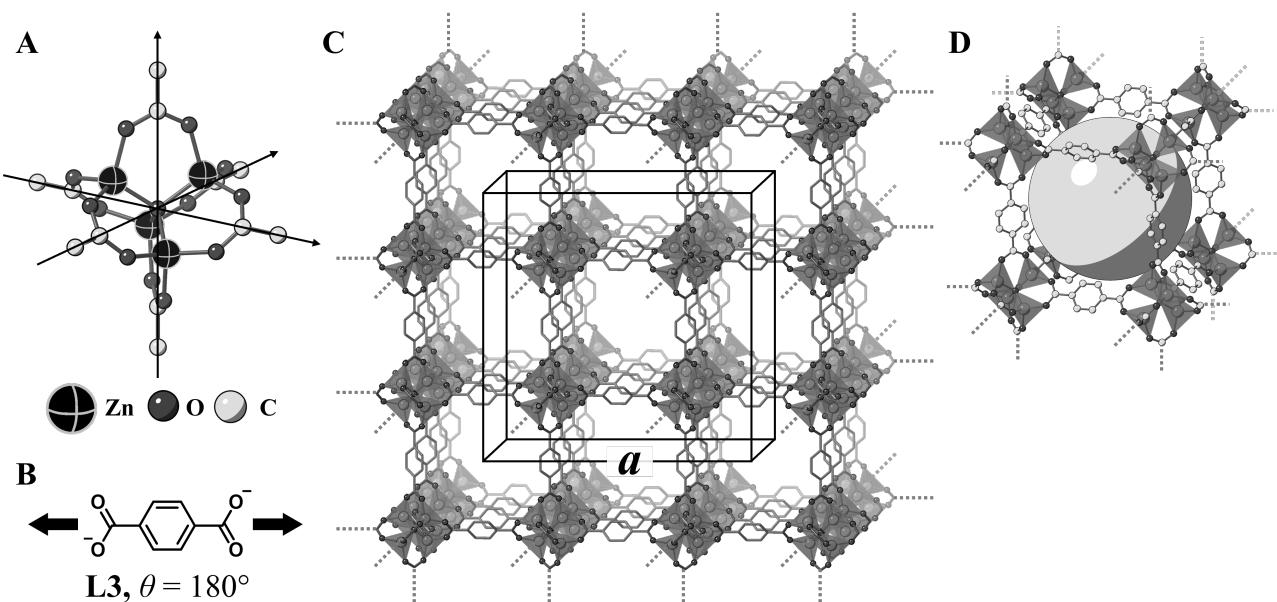


Kuva 2

- C.1** Tasomaisen dikarboksylaattiligandin **L2** (kuvassa alla) kulma θ on 90° . **L2:n** ja Cu^{2+} :n muodostaman häkkikompleksin koostumus on $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$. **Esitä** pienimät kokonaisluvut n ja m , joilla rakenne voi muodostua. Oleta, että vain **L2:n** CO_2^- -ryhmät muodostavat koordinaatiosidoksen Cu^{2+} -ioneihin. 5pt



Sinkkikompleksi $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ sisältää neljä tetraedrisesti koordinoitunutta Zn^{2+} -ionia, kuusi CH_3CO_2^- -ionia ja yhden O^{2-} -ionin (Kuva 3A). Yhdisteessä $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ O^{2-} -ioni sijaitsee origossa, ja CH_3CO_2^- -ryhmien hiiliatomien läpi kulkevat 3 akselia ovat kohtisuorassa toisiaan vastaan. Kun p-bentseenidikarboksylaattia (Kuva 3B, **L3**, $\theta = 180^\circ$) käytetään CH_3CO_2^- -ionin sijaan, Zn^{2+} -klusterit linkittyvät toisiinsa ja muodostavat kiteisen kiinteän aineen (**X**). Tätä kutsutaan huokoiseksi koordinatiopolymeeriksi (Kuva 3C). Yhdisteen **X** koostumus on $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L3})_3]_n$. Sillä on kuutiollinen kiderakenne, jossa on nanokokoluokan huokosia. Yksi huokonen on esitetty pallon avulla Kuvalta 3D. Tetraedriset Zn^{2+} -klusterit on esitetty harmaina polyedreinä Kuvalta 3C ja 3D. Huomaa, että vetyatomeja ei ole esitetty Kuvalta 3.



Kuva 3

C.2 Yhdisteellä **X** on kuutiollinen alkeiskoppi, jossa sivun pituus on a (Kuva 3C) ja 5pt jonka tiheys on $0,592 \text{ g/cm}^3$. **Laske** a yksikössä [cm].

C.3 Yhdisteen **X** rakenteessa on huomattava määrä huokosia. 1 g yhdistettä **X** voi 5pt säilöä huokosiinsa $3,0 \cdot 10^2 \text{ ml CO}_2$ -kaasua paineessa 1 bar ja lämpötilassa 25 °C. **Laske** keskimääräinen CO_2 -molekyylien lukumäärä per huokonen.



FIN-1 C-6 A-1

A6-1
Finnish (Finland)

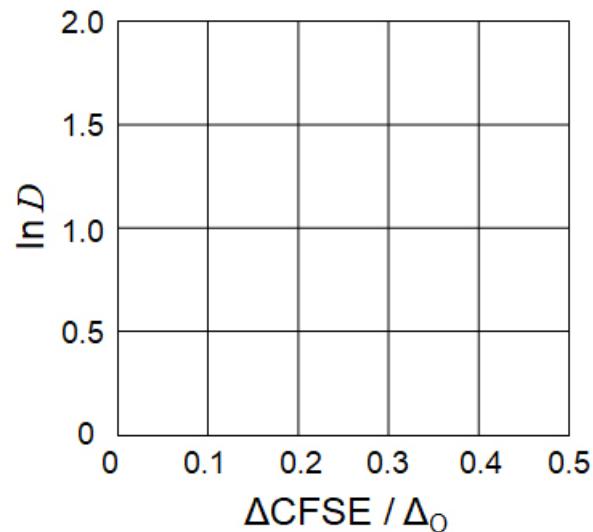
Siirtymämetallien kiinteän tilan kemia

Osa A

A.1 (6 pt)

Cr²⁺ : _____ Δ_O, Mn²⁺ : _____ Δ_O , Co²⁺ : _____ Δ_O

A.2 (3 pt)



D : _____

A.3 (3 pt)



FIN-1 C-6 A-3

A6-3
Finnish (Finland)

Osa B

B.1 (6 pt)

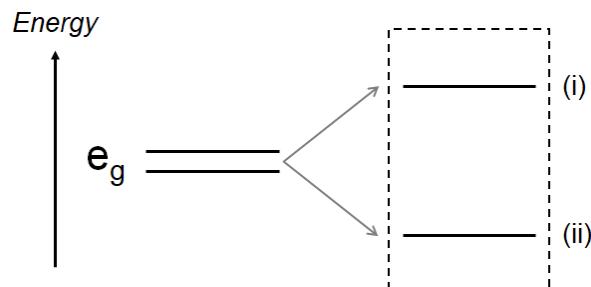
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

$l_x =$ _____ nm, $l_z =$ _____ nm

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %



FIN-1 C-6 A-5

A6-5
Finnish (Finland)

Osa C

C.1 (5 pt)

n = _____, m = _____

C.2 (5 pt)

a = _____ cm



FIN-1 C-6 A-6

A6-6
Finnish (Finland)

C.3 (5 pt)

FIN-1 C-7 C-1

FIN-1 C-7 C
Aku Hertell

**IChO
Problem 7
Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Playing with Non-benzenoid Aromaticity

| 13 % of the total | | | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Question | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | Total |
| Points | 5 | 2 | 19 | 10 | 36 |
| Score | | | | | |

Prof. Nozoe (1902–1996) opened the research field of non-benzenoid aromatic compounds, which are now ubiquitous in organic chemistry.



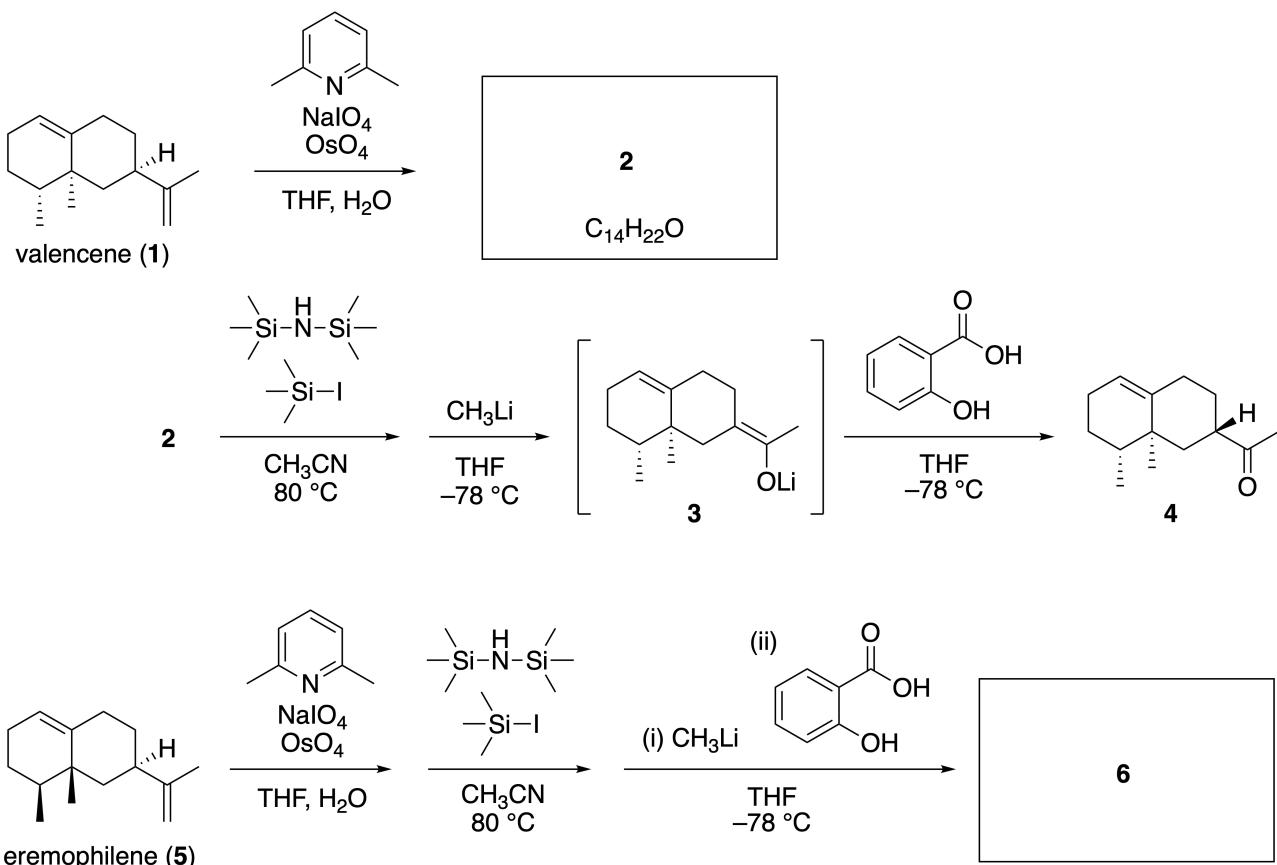
Photo courtesy: Tohoku Univ.

Part A

Linearifolianone is a natural product with a unique structure, which was isolated from *Inula linariifolia*. From valencene (**1**), a one-step conversion yields **2**, before a three-step conversion via **3** yields ketone **4**. Eremophilene (**5**) is converted into **6** by performing the same four-step conversion.



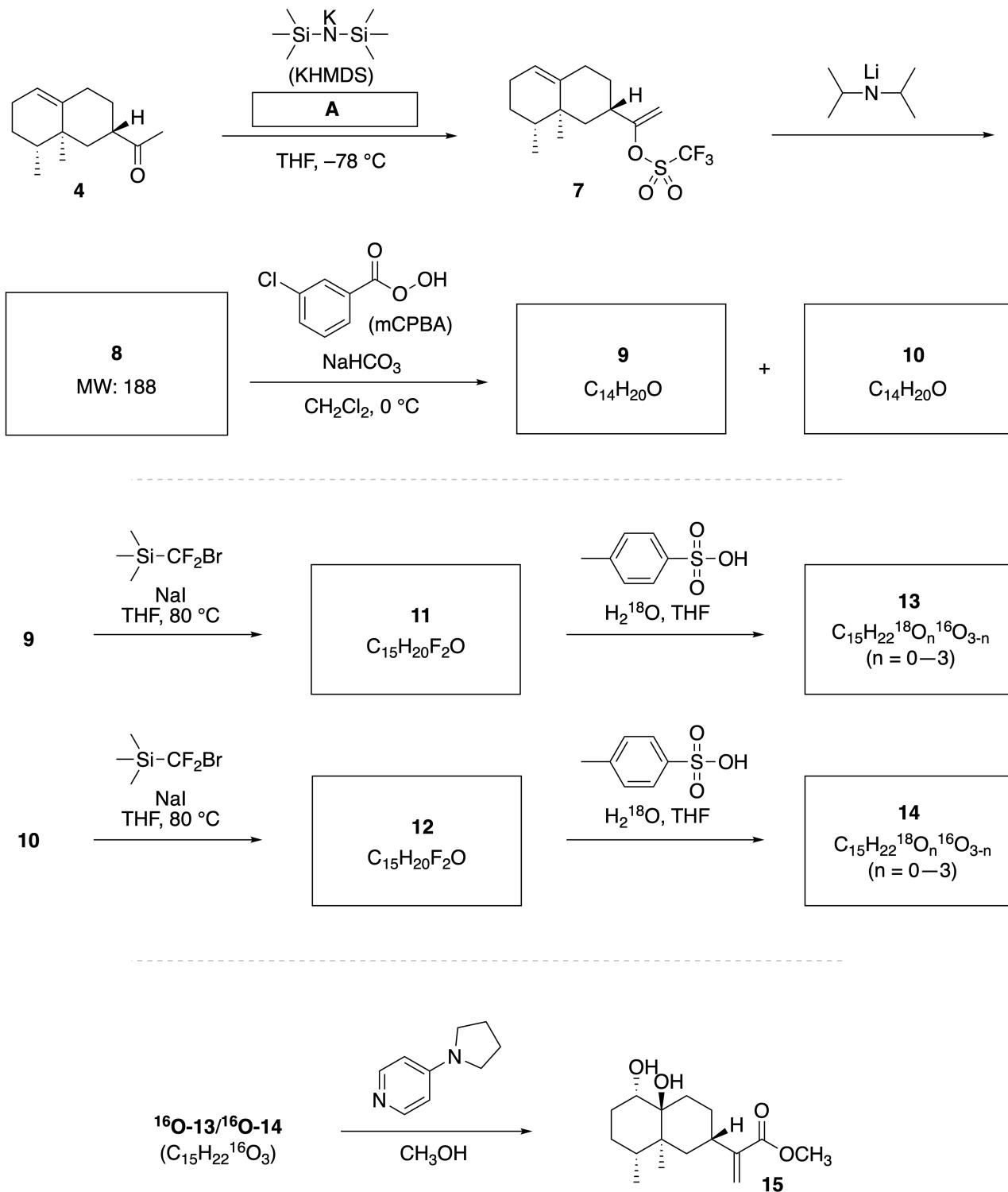
Inula linariifolia



A.1 Draw the structures of **2** and **6** and clearly identify the stereochemistry where necessary. 5pt

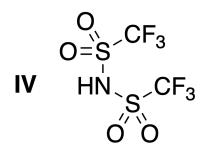
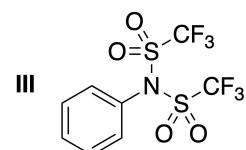
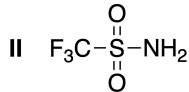
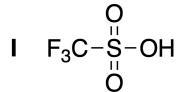
Then, ketone **4** is converted into ester **15**. Compound **8** (molecular weight: 188) retains all the stereocenters in **7**. Compounds **9** and **10** have five stereocenters and no carbon-carbon double bonds. Assume

that H_2^{18}O is used instead of H_2^{16}O for the synthesis of ^{18}O -labelled-lineariifolianones **13** and **14** from **11** and **12**, respectively. Compounds **13** and **14** are ^{18}O -labelled isotopomers. Ignoring isotopic labelling, both **13** and **14** provide the same product **15** with identical stereochemistry.

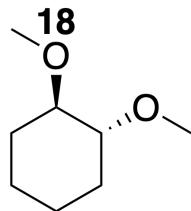


A.2 **Choose** the appropriate structure for A.

2pt

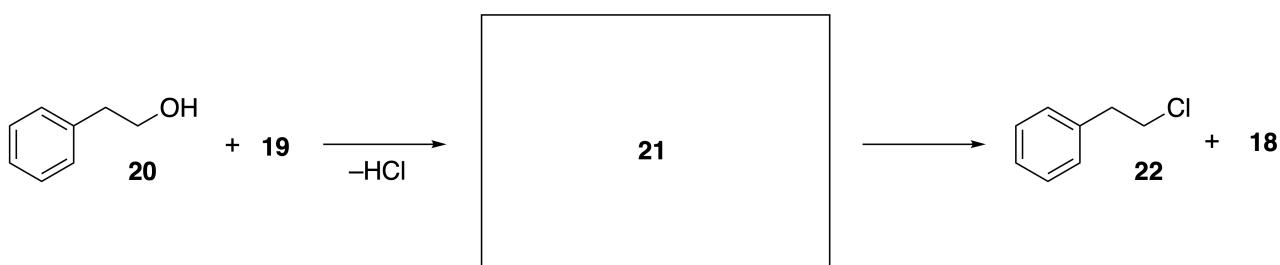
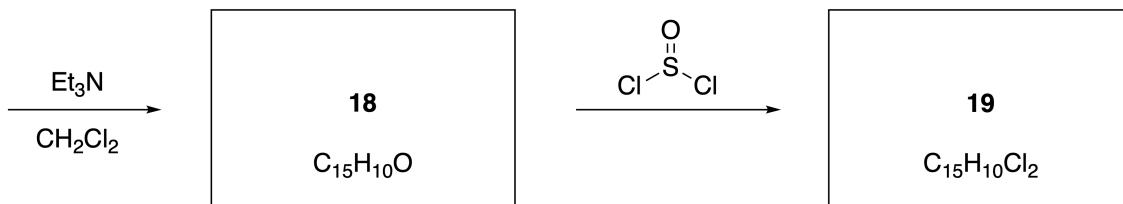
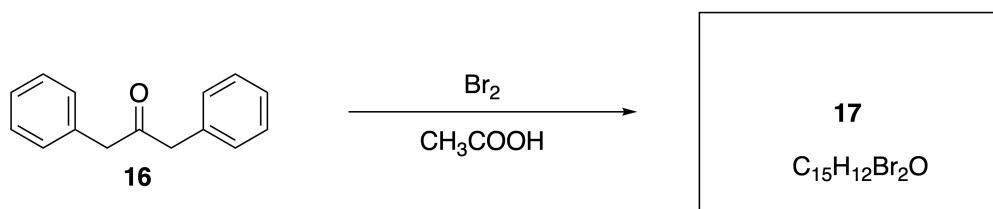


A.3 **Draw** the structures of **8–14** and clearly identify the stereochemistry where necessary. Also, **indicate** the introduced ^{18}O atoms for **13** and **14** as shown in the example below. 19pt



Part B

Compound **19** is synthesized as shown below. In relation to non-benzenoid aromaticity, **19** can be used as an activator for alcohols, and **20** was converted to **22** via ion-pair intermediate **21**. Although the formation of **21** was observed by NMR, **21** gradually decomposes to give **18** and **22**.



^1H NMR (CD_3CN , ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)
21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

B.1 Draw the structures of **17–19** and **21**. Identifying the stereochemistry is not necessary. 10pt

Kikkailua epäbentsenoidisella aromaattisuudella

| 13 % kokonaispisteistä | | | | | |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Tehtävä | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | Yhteensä |
| Pisteet | 5 | 2 | 19 | 10 | 36 |
| Tulos | | | | | |

Professori Nozoe (1902–1996) avasi tutkimuskentän epäbentsenoidisille aromaattisille yhdisteille, jotka ovat nykyään läsnä kaikkialla orgaanisessa kemiassa.



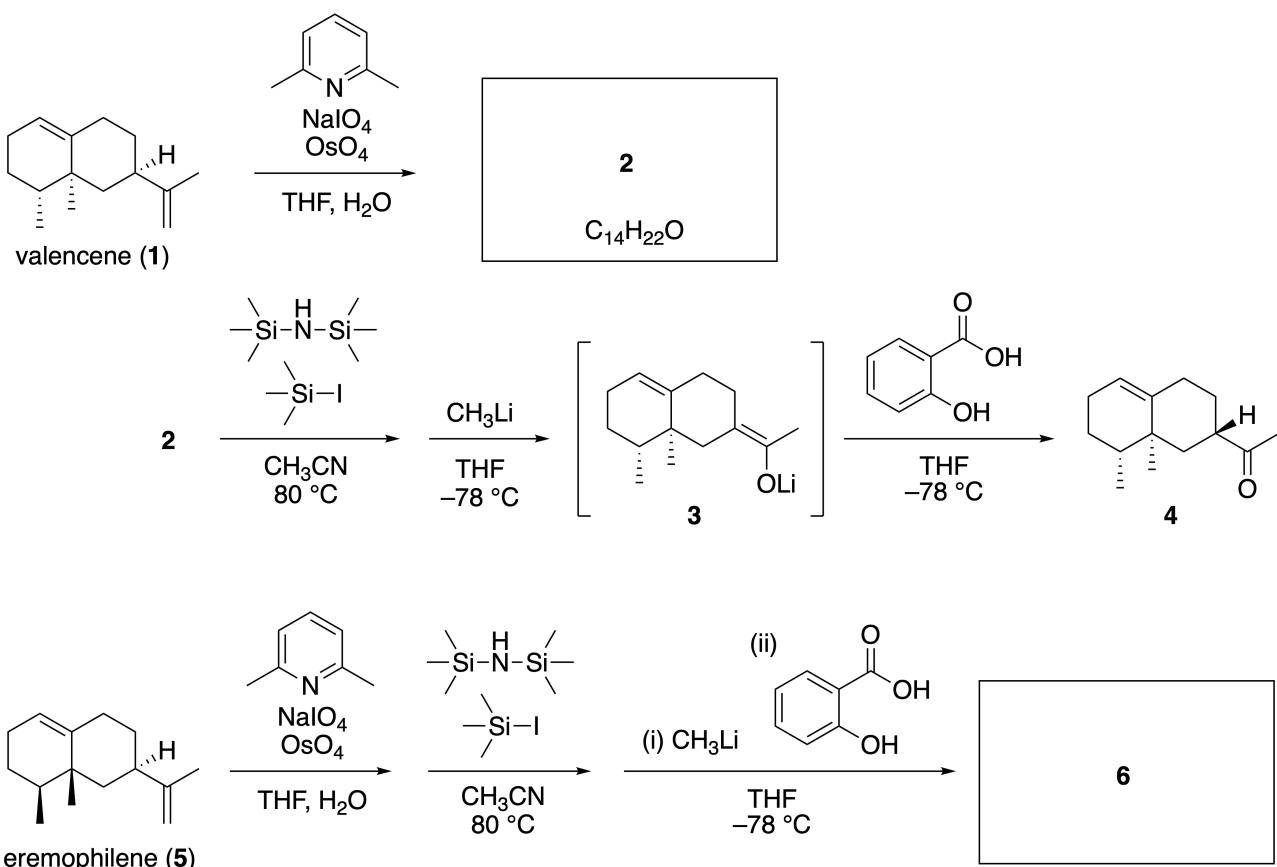
Kuvan lähde: Tohoku Univ.

Osa A

*Inula linariifolia*sta eristetty lineaariifolianoni on luonnonaine, jolla on uniikki rakenne. Yhdellä reaktioaskeleella valenseenistä (**1**, *valencene*) saadaan **2**, josta puolestaan saadaan kolmen askeleen reaktiolla yhdisteen **3** kautta ketoni **4**. Eremofileeni (**5**, *eremophilene*) muunnetaan yhdisteeksi **6** samalla neljän askeleen reaktiosarjalla.



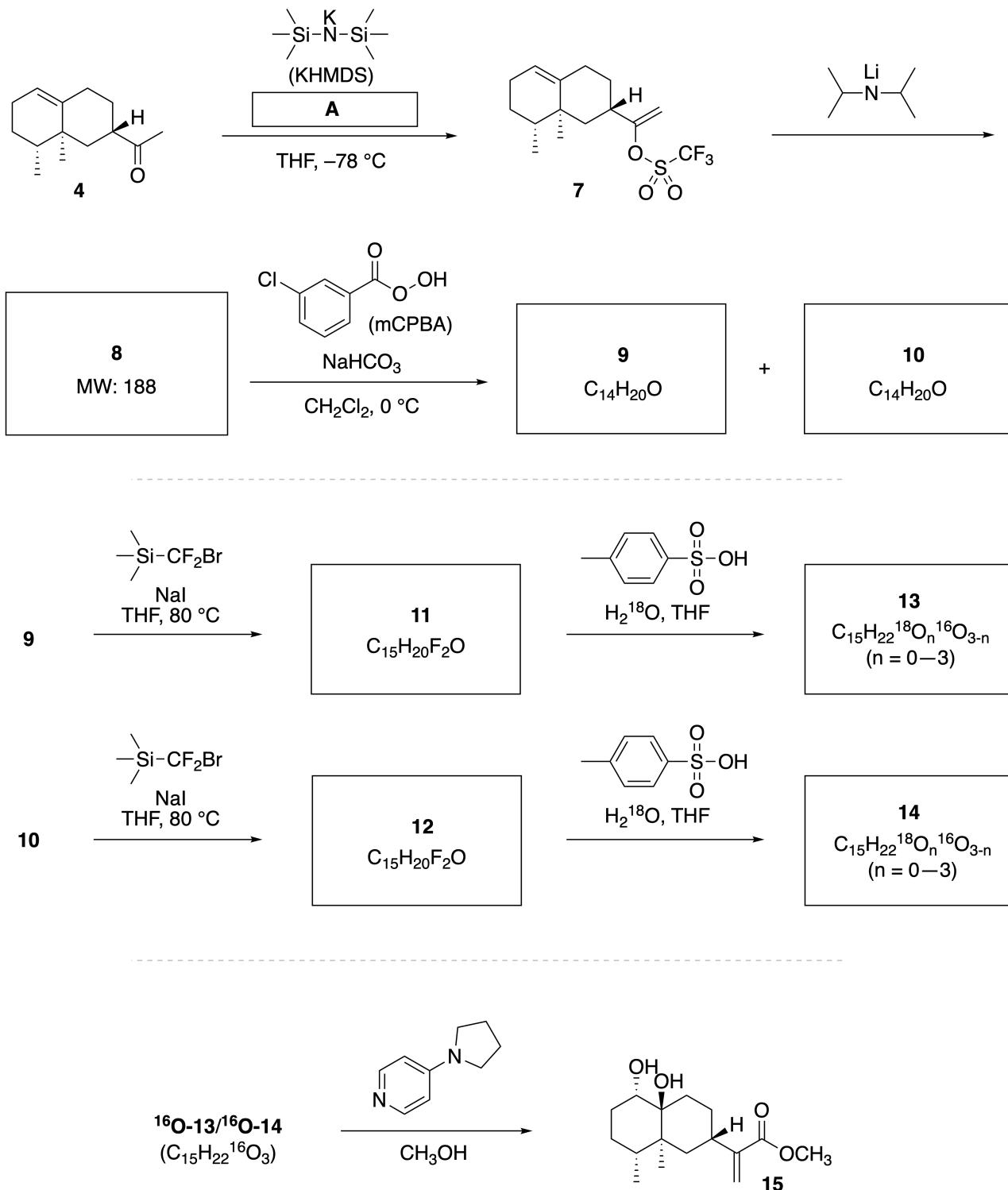
Inula linariifolia



A.1 Piirrä yhdisteiden **2** ja **6** rakenteet sekä merkitse selkeästi stereokemia, kun se on tarpeen. 5pt

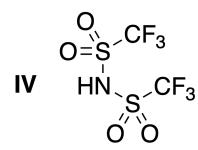
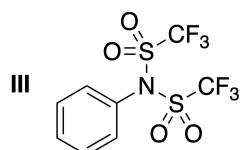
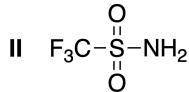
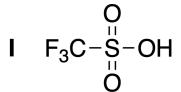
Seuraavaksi ketoni **4** muunnetaan esteriksi **15**. Yhdisteessä **8** (moolimassa: 188) säilyy kaikki yhdisteen **7** stereokesukset. Yhdisteillä **9** ja **10** on viisi stereokeskusta eikä ollenkaan hiili-hiili-kaksoissidoksia. Ole-

ta, että H_2^{16}O :n sijaan käytetään H_2^{18}O :ta, jotta yhdisteistä **11** ja **12** voidaan syntetisoida ^{18}O -leimamatut lineaariifolianonit **13** ja **14**. Yhdisteet **13** ja **14** ovat ^{18}O -leimattuja isotopomeerejä. Jos isotooppileimat jätetään huomiotta, sekä **13** että **14** tuottavat saman tuotteen **15** identtisellä stereokemialla.



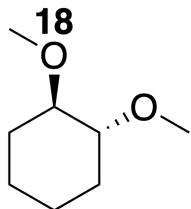
A.2 Valitse sopiva rakenne reagenssille A.

2pt



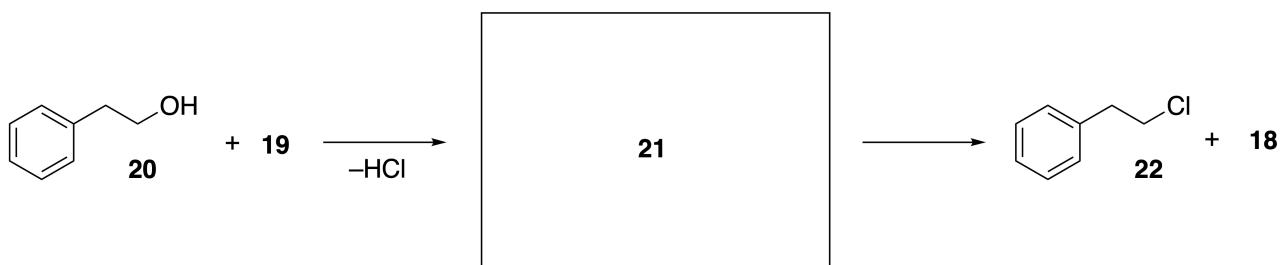
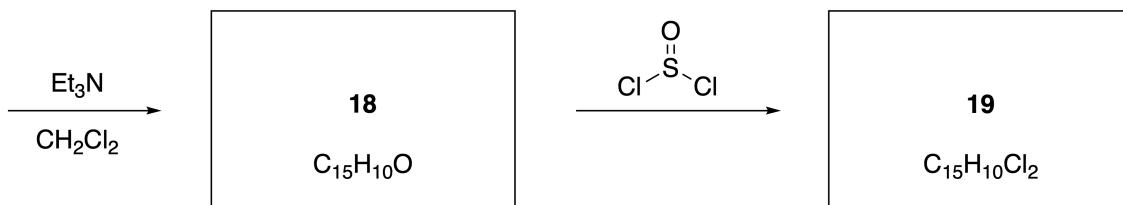
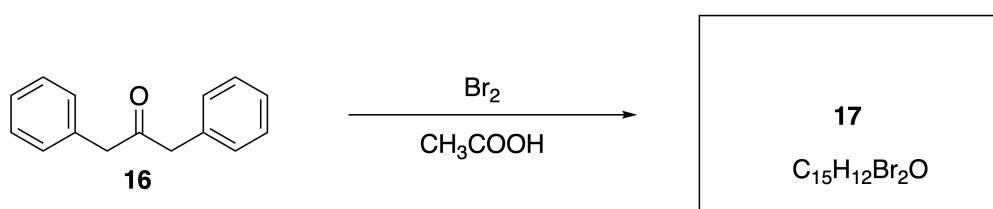
A.3 Piirrä yhdisteiden **8-14** rakenteet ja merkitse selkeästi stereokemia, kun se on tarpeen. Merkitse lisäksi yhdisteisiin **13** ja **14** lisättyt ^{18}O -atomit, kuten alla olevassa esimerkissä on esitetty.

19pt



Osa B

Yhdiste **19** syntetisoidaan alla esitetyn kaavion mukaisesti. Epäbentsenoidiseen aromaattisuuteen liittynyt yhdistettä **19** voidaan käyttää alkoholien aktivoijana, jolloin yhdiste **20** tuottaa yhdisteen **22** ioniparivälituotteen **21** kautta. Vaikka välituotteen **21** muodostuminen voidaan havaita NMR:llä, **21** hajoaa vähitellen tuottaen yhdisteitä **18** ja **22**.



¹H NMR (CD₃CN, ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)
21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

B.1 Piirrä yhdisteiden **17–19** ja **21** rakenteet. Stereokemiaa ei tarvitse huomioida. 10pt



FIN-1 C-7 A-1

A7-1
Finnish (Finland)

Kikkailua epäbentsenoidisella aromaattisuudella

Osa A

A.1 (5 pt)

2 (2 pt)

6 (3 pt)

A.2 (2 pt)



FIN-1 C-7 A-2

A7-2
Finnish (Finland)

A.3 (19 pt)

8 (3 pt)



9 (2 pt)



10 (2 pt)



11 (2 pt)



12 (2 pt)



13 (4 pt)



14 (4 pt)



FIN-1 C-7 A-3

A7-3
Finnish (Finland)

Osa B

B.1 (10 pt)

17 (2 pt)

18 (2 pt)

19 (3 pt)

21 (3 pt)

FIN-1 C-8 C-1

FIN-1 C-8 C
Aku Hertell

**IChO
Problem 8
Cover sheet**

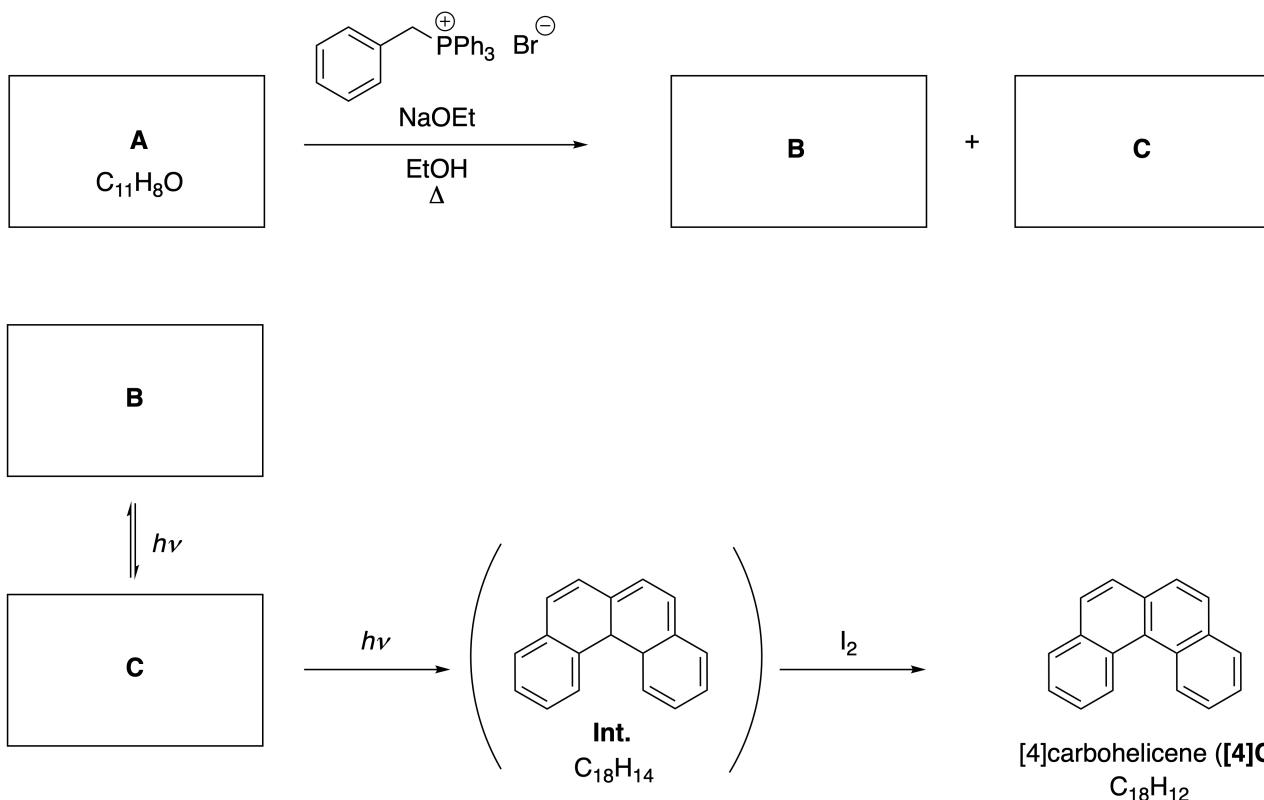
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

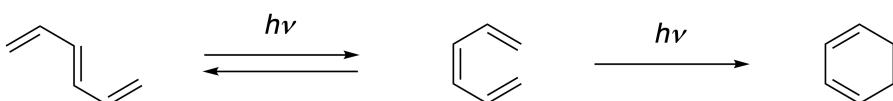
| 11 % of the total | | | | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Question | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | B.2 | Total |
| Points | 9 | 3 | 7 | 3 | 4 | 26 |
| Score | | | | | | |

Part A

Polycyclic aromatic hydrocarbons with successive ortho-connections are called [n]carbohelicenes (here, n represents the number of six-membered rings) (see below). [4]Carbohelicene (**[4]C**) is efficiently prepared by a route using a photoreaction as shown below, via an intermediate (**Int.**) that is readily oxidized by iodine.



The photoreaction proceeds in a manner similar to the following example.



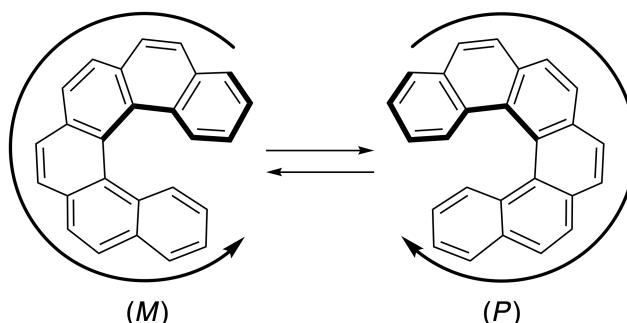
Note: For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated π systems.

A.1 Draw the structures of **A-C**. Stereoisomers should be distinguished. 9pt

A.2 Attempts to synthesize [5]carbohelicene from the same phosphonium salt and an appropriate starting compound resulted in the formation of only a trace amount of [5]carbohelicene, instead affording product **D** whose molecular weight was 2 Da lower than that of [5]carbohelicene. The ^1H NMR chemical shifts of **D** are listed below. Draw the structure of **D**.

[**D** (δ , ppm in CS_2 , r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]

[5]- and larger [n]carbohelicenes have helical chirality and interconversion between enantiomers of these helicenes is significantly slow at room temperature. The chirality of [n]carbohelicenes is defined as (M) or (P) as shown below.

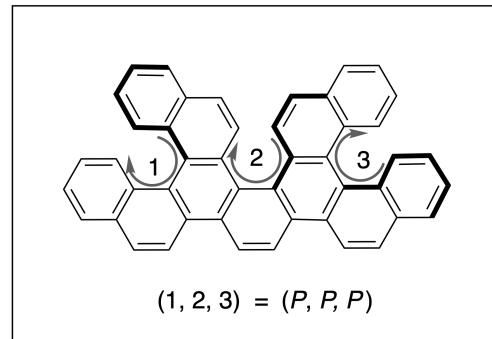
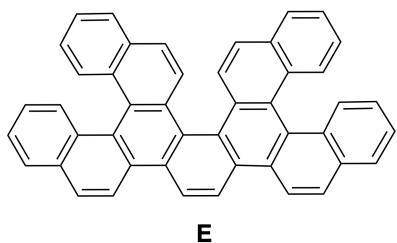


[n]Carbohelicenes with n larger than 4 can be enantiomerically separated by a chiral column chromatography, which was developed by Prof. Yoshio Okamoto.

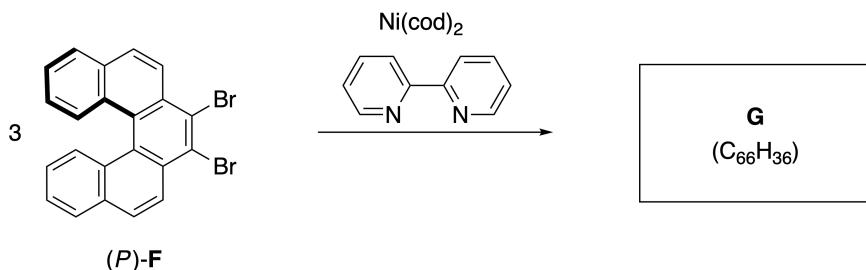
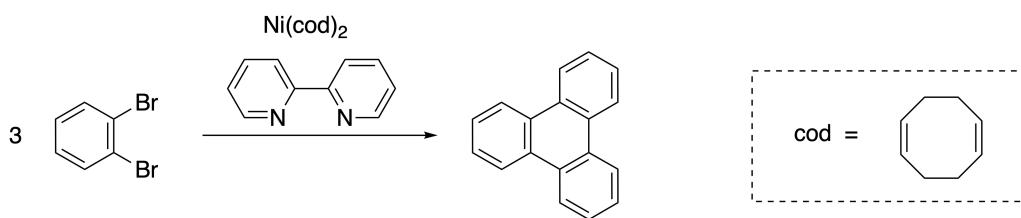


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

Multiple helicenes are molecules that contain two or more helicene-like structures. If its helical chirality is considered, several stereoisomers exist in a multiple helicene. For example, compound **E** contains three [5]carbohelicene-like moieties in one molecule. One of the stereoisomers is described as (P, P, P) as shown below.

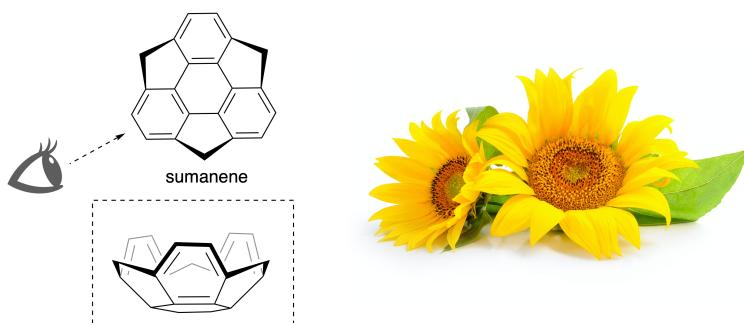


- A.3** The nickel-mediated trimerization of 1,2-dibromobenzene generates triphenylene. When the same reaction is applied to an enantiomer of **F**, (P) -**F**, multiple helicene **G** ($C_{66}H_{36}$) is obtained. Given that interconversion between stereoisomers does not occur during the reaction, **identify all** the possible stereoisomers of **G** formed in this process, without duplication. As a reference, one isomer should be drawn completely with the chirality defined as in the example above, with numerical labels; the other stereoisomers should be listed with location numbers and *M* and *P* labels according to the same numbering. For instance, the other stereoisomers of **E** should be listed as $(1, 2, 3) = (P, M, P), (P, M, M), (P, P, M), (M, M, M), (M, M, P), (M, P, P)$, and (M, P, M) . 7pt

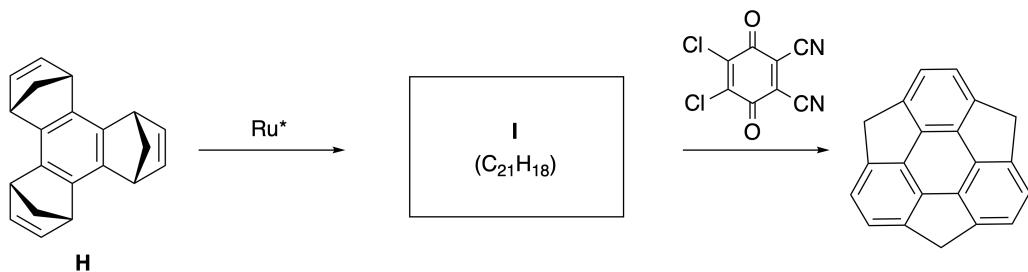
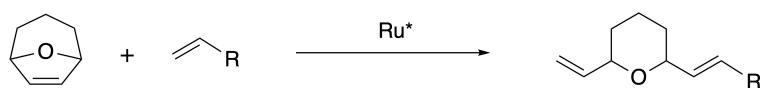


Part B

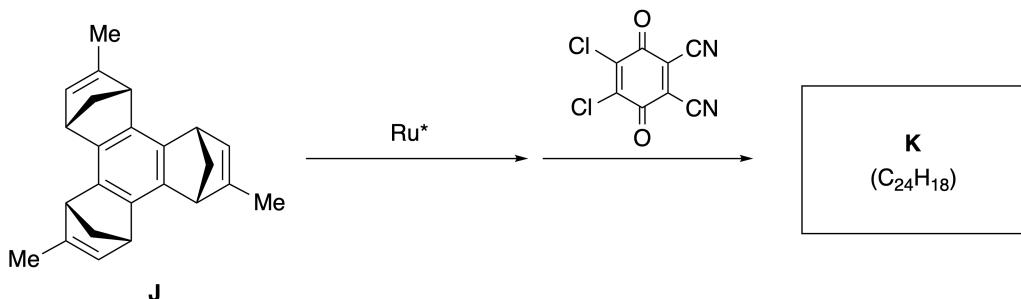
Sumanene is a bowl-shaped hydrocarbon that was first reported in Japan in 2003. The name "sumanene" derives from a Sanskrit-Hindi word "suman" that means sunflower. The synthesis of sumanene was achieved by a reaction sequence that consists of a ring-opening and a ring-closing metathesis.



Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst (Ru^*) are shown below.



- B.1** Draw the structure of intermediate I (its stereochemistry is not required). 3pt



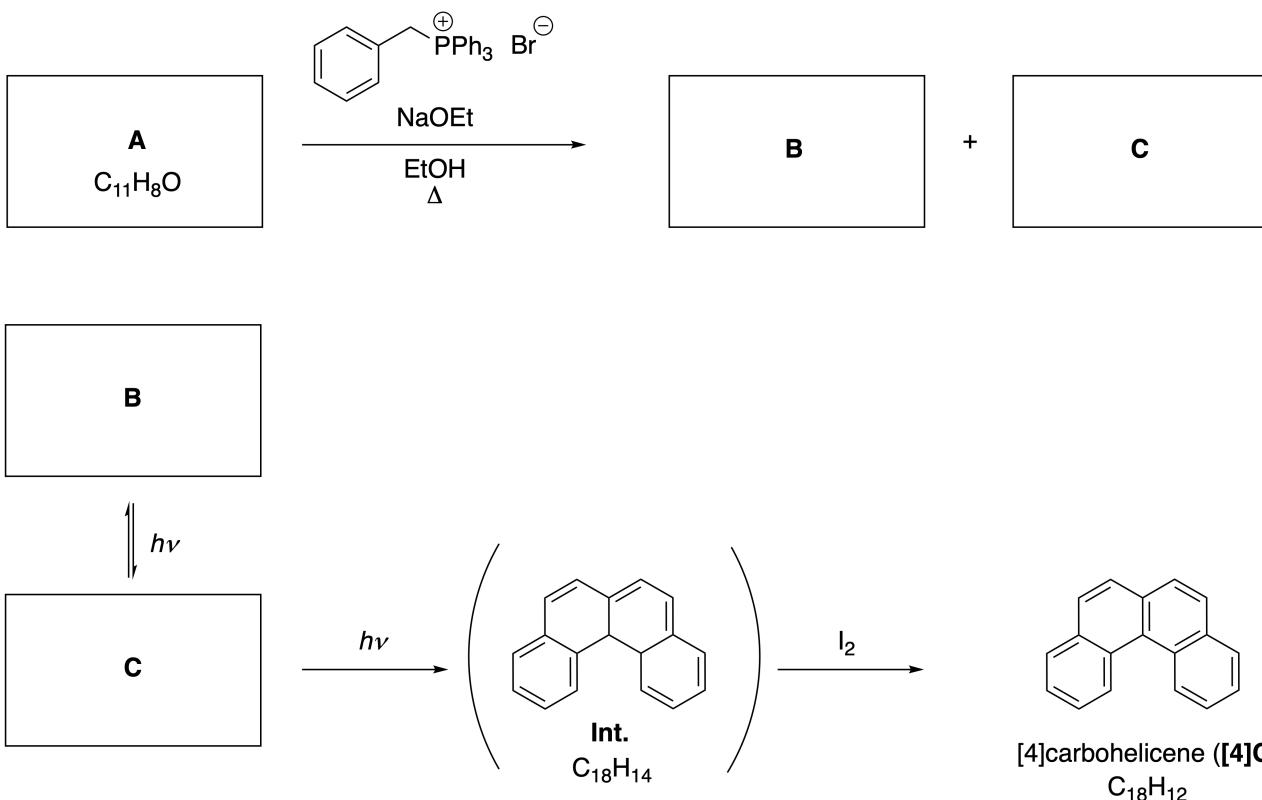
- B.2** Starting from the optically active precursor **J**, the same reaction sequence gives the optically active sumanene derivative **K**. The stereocenters in **J** suffer no inversion during the metathesis reaction. Draw the structure of **K** with the appropriate stereochemistry. 4pt

Dynaamiset orgaaniset molekyylit ja niiden kiraalisuus

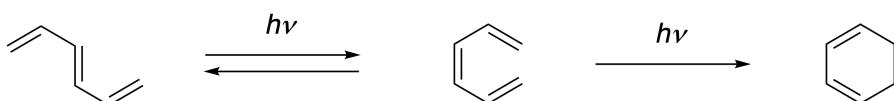
| 11 % kokonaispisteistä | | | | | | |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Tehtävä | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | B.2 | Yhteensä |
| Pisteet | 9 | 3 | 7 | 3 | 4 | 26 |
| Tulos | | | | | | |

Osa A

Peräkkäisiä *ortho*-yhteyksiä sisältäviä polysyklisiä aromaattisia hiilivetyjä kutsutaan [n]karboheliseeneiksi (tässä n tarkoittaa kuusiatomisten renkaiden lukumäärää) (katso alla). [4]Karboheliseeniä (**[4]C**) voidaan tuottaa tehokkaasti alla esitettyllä valoreaktiota hyödyntävällä synteesireitillä, jossa välituotteena muodostuva **Int.** hapettuu helposti jodilla.



Valoreaktio etenee samankaltaisesti kuin seuraavassa esimerkissä on näytetty.



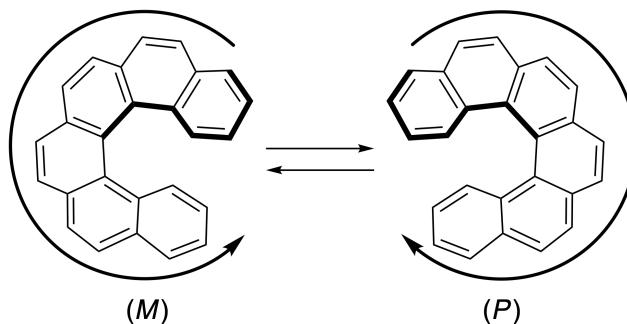
Huomaa: Piirrä kaikkiin vastauksiisi vuorottelevat yksöis- ja kaksoissidokset näkyviin samaan tapaan kuin karboheliseenin esimerkkirakenteessa. Älä käytä ympyröitä konjugoitujen π -systeemien merkitsemiseen.

- A.1 **Piirrä** yhdisteiden **A–C** rakenteet. Stereoisomeerit tulee erottaa toisistaan. 9pt

- A.2 Yritykset syntetisoivat [5]karboheliseeniä samasta fosfoniumsuolasta ja tarkoituksenmukaisesta lähtöaineesta tuottivat vain hyvin pienen määrän [5]karboheliseenia. Sen sijaan reaktiossa muodostui tuote **D**, jonka moolimassa oli 2 Da matalampi kuin [5]karboheliseenin. Kemialliset siirtymät yhdisteen **D** $^1\text{H-NMR}$ -spektrissä on listattu alle. **Piirrä** yhdisteen **D** rakenne. 3pt

[D (δ , ppm CS_2 :ssa, huoneenlämpötilassa); 8,85 (2H); 8,23 (2H); 8,07 (2H); 8,01 (2H); 7,97 (2H); 7,91 (2H)]

[5]- ja suuremmat [n]karboheliseenit ovat kierteisesti kiraalisia, ja kyseisten heliseenien enantiomeerien muuttuminen toisikseen on merkittävä hidasta huoneenlämpötilassa. [n]Karboheliseenien kiraalisuutta merkitään kirjaimilla (*M*) tai (*P*), kuten alla on esitetty.

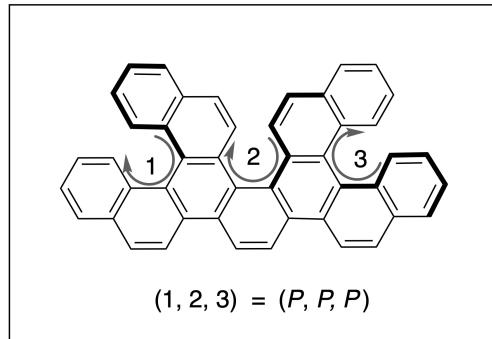
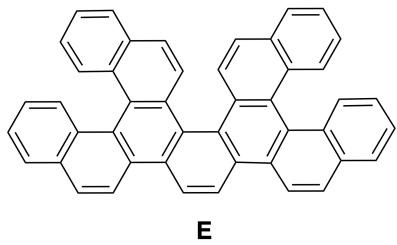


[n]Karboheliseenit, joilla n on suurempi kuin 4, voidaan enantiomeerisesti eristää kiraalisella kolonnikromatografialla, jonka kehitti professori Yoshio Okamoto.

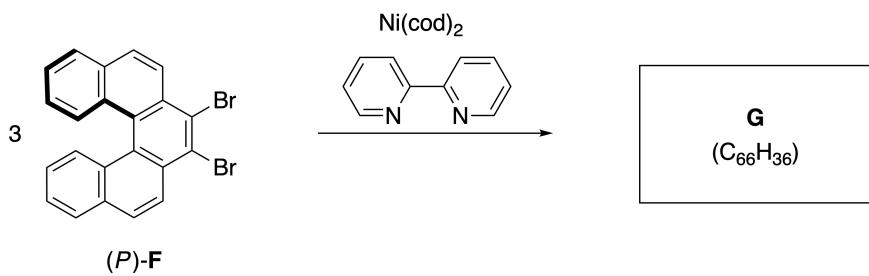
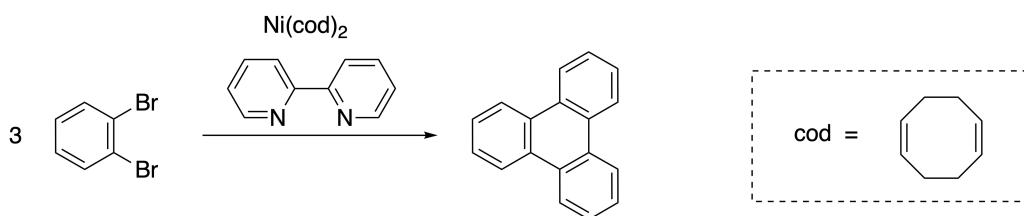


Kuvan lähde: Japani-palkinto-yhdistys.

Moninkertaiset heliseenit ovat molekyylejä, jotka sisältävät kaksi tai useamman heliseenin typpisen rakenteen. Jos sen kierteinen kiralia otetaan huomioon, moninkertaisella heliseenillä on useita stereoisomeerejä. Esimerkiksi yhdiste **E** sisältää kolme [5]karboheliseenin typpistä rakennetta samassa yhdisteessä. Yksi stereoisomeereistä on muotoa (P, P, P) , kuten alla on esitetty.

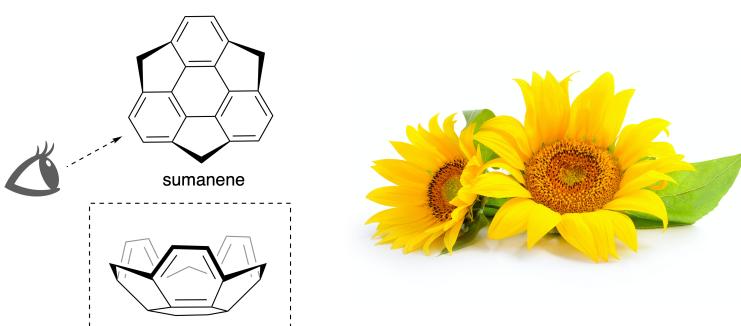


- A.3** 1,2-dibromibentseenin nikkelivälitteinen trimerisaatio tuottaa trifenyleeniä. Kun yhdisteen **F** enantiomeerille (P) -**F** tehdään sama reaktio, saadaan tuotteen moninkertainen heliseeni **G** ($C_{66}H_{36}$). Kun otetaan huomioon, että stereoisomeerit eivät voi muuttua toisikseen reaktion aikana, anna yhdisteen **G** **kaikki** mahdolliset stereoisomeerit, jotka voivat muodostua tässä reaktiossa. Älä anna samaa isomeeriä kahdesti. Vertailuksi yksi isomeeri tulee piirtää kokonaisuudessaan niin, että kiralia on määritelty numeroiden avulla, kuten yllä olevassa esimerkissä on näytetty. Muut stereoisomeerit tulee listata paikkanumeroiden sekä *M*- ja *P*-merkintöjen avulla. Paikkanumeroinnin tulee olla sama kuin piirtämässäsi isomeerissä. Esimerkiksi yhdisteen **E** muut isomeerit tulisi listata seuraavasti: $(1, 2, 3) = (P, M, P), (P, M, M), (P, P, M), (M, M, M), (M, M, P), (M, P, P)$, ja (M, P, M) .

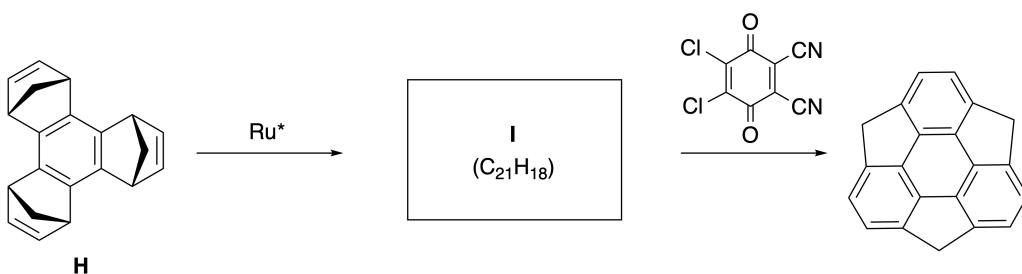
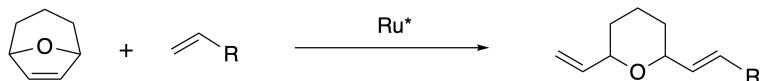


Osa B

Sumaneeni on kulhon muotoinen hiilivety, joka raportoitiin ensimmäisen kerran Japanissa vuonna 2003. Nimi "sumaneeni" tulee sanskritin/hindin kielen sanasta "suman", joka tarkoittaa auringonkukkaa. Sumaneenin synteesi onnistuu reaktiosarjalla, joka koostuu renkaan avaavasta ja renkaan sulkevasta metateesireaktiosta.

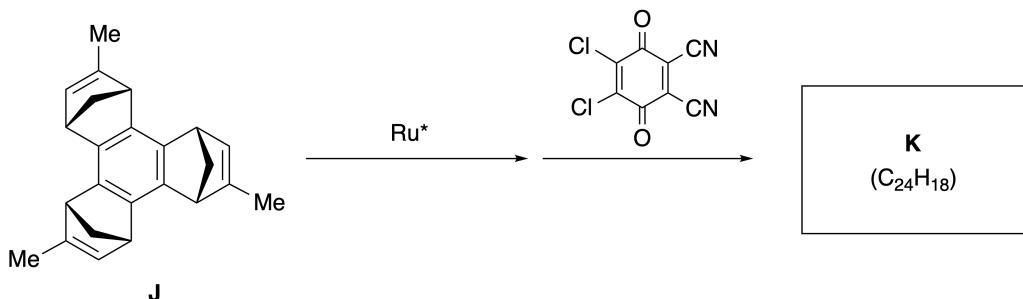


Tyypilliset ruteenikatalyytin (Ru^*) katalysoimat metateesireaktiot on esitetty alla.



B.1 Piirrä väliuotteen **I** rakenne (sen stereokemiaa ei tarvitse huomioida).

3pt



- B.2** Kun synteesi aloitetaan optisesti aktiivisesta lähtöaineesta **J**, sama reaktiosarja tuottaa optisesti aktiivisen sumaneenijohdannaisen **K**. Metateesireaktion aikana yhdisteen **J** stereokeskuksset eivät muutu. Piirrä yhdisteen **K** rakenne asianmukainen stereokemia huomioiden. 4pt



FIN-1 C-8 A-1

A8-1
Finnish (Finland)

Dynaamiset orgaaniset molekyylit ja niiden kiraalisuus

Osa A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)

B (3 pt)

C (3 pt)

A.2 (3 pt)



FIN-1 C-8 A-2

A8-2
Finnish (Finland)

A.3 (7 pt)



FIN-1 C-8 A-3

A8-3
Finnish (Finland)

Osa B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

FIN-1 C-9 C-1

FIN-1 C-9 C
Aku Hertell

**IChO
Problem 9
Cover sheet**

Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

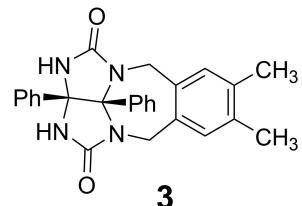
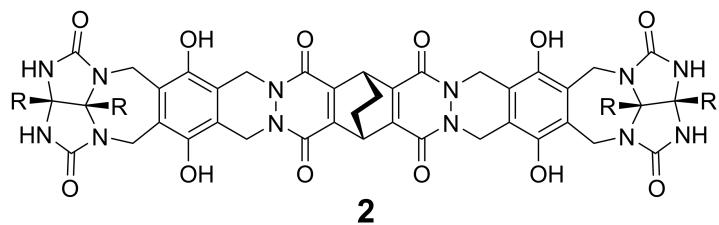
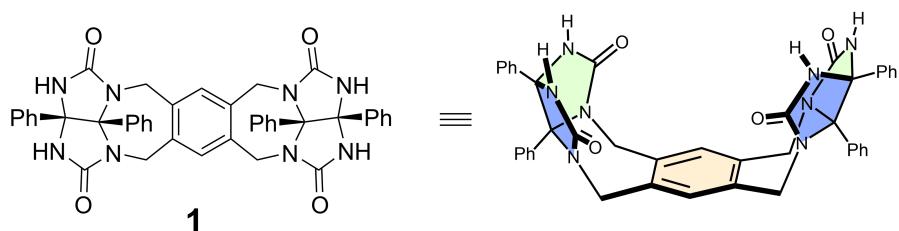
Likes and Dislikes of Capsule

| 10 % of the total | | | | | | |
|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Question | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | A.5 | Total |
| Points | 13 | 2 | 2 | 3 | 3 | 23 |
| Score | | | | | | |

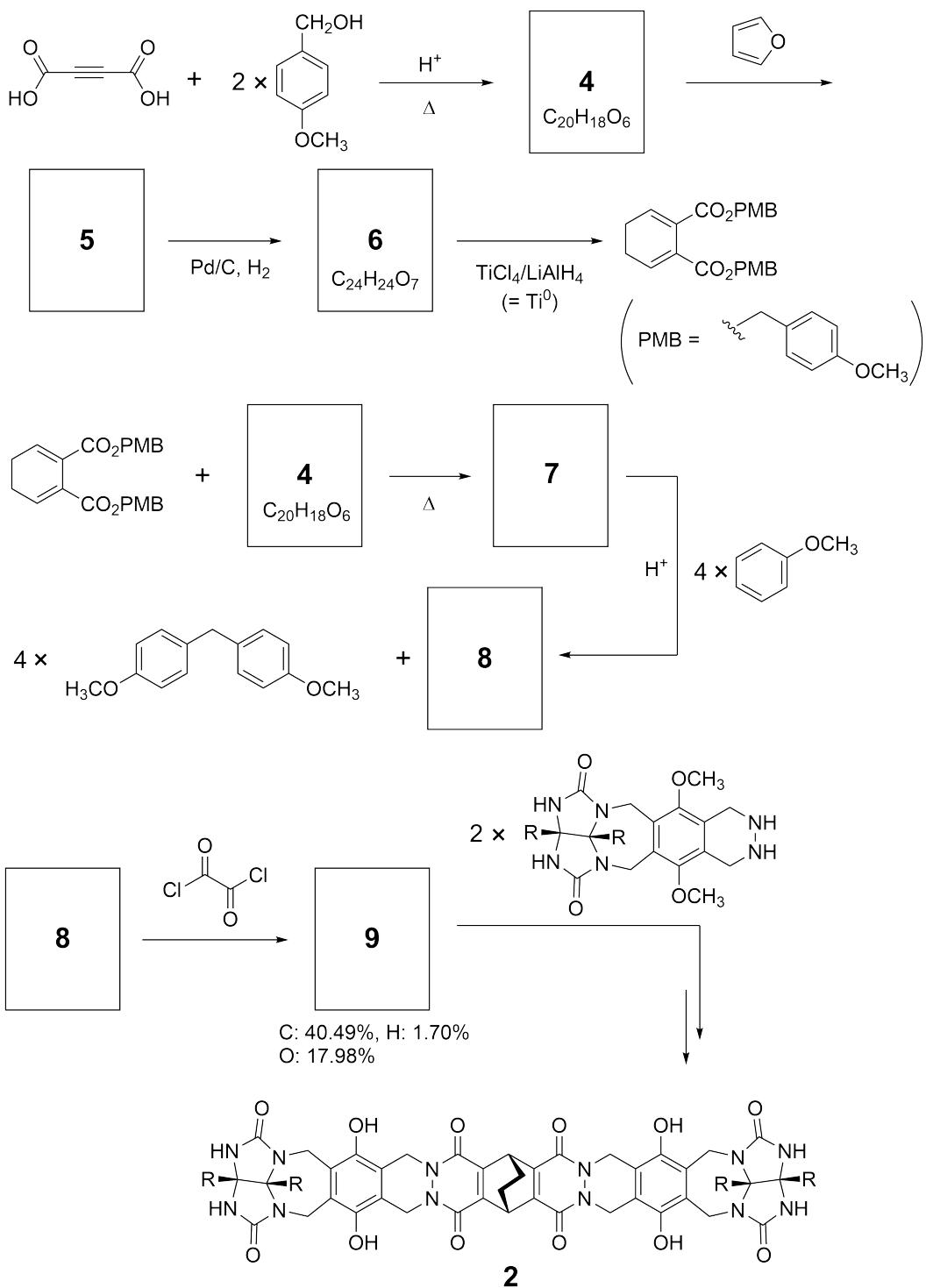
Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.



Based on this idea, compounds **1** and **2** were synthesized as U-shaped molecules with different sizes. Compound **3** was prepared as a comparison of **1** and the encapsulation behavior of these compounds was investigated.



The synthetic route to **2** is shown below. The elemental composition of compound **9**: C; 40.49%, H; 1.70%, and O; 17.98% by mass.



- A.1** **Draw** the structures of **4–9**; the stereochemistry can be neglected. Use "PMB" 13pt as a substituent instead of drawing the whole structure of *p*-methoxybenzyl group shown in the scheme above.

In the mass spectrum of **1**, the ion peak corresponding to its dimer (**1₂**) was clearly observed, whereas an ion peak for **3₂** was not observed in the spectrum of **3**. In the ¹H NMR spectra of a solution of **1₂**, all the NH protons derived from **1** were observed to be chemically equivalent, and their chemical shift was significantly different from that of the NH protons of **3**. These data indicate that hydrogen bonds are formed between the NH moieties of **1** and atoms **X** of another molecule of **1** to form the dimeric capsule.

- A.2** **Circle** all the appropriate atom(s) **X** in **1**. 2pt

- A.3** **Give** the number of the hydrogen bonds in the dimeric capsule (**1₂**). 2pt

The dimeric capsule of **1** (**1**₂) has an internal space wherein an appropriate small molecule Z can be encapsulated. This phenomenon is expressed by the following equation:

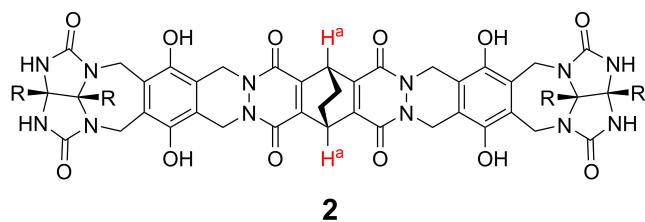


The equilibrium constant of the encapsulation of Z into **1**₂ is given as below:

$$K_a = \frac{[Z@\mathbf{1}_2]}{[Z][\mathbf{1}_2]} \quad (2)$$

Encapsulation of a molecule into a capsule could be monitored by NMR spectroscopy. For example, **1**₂ in C₆D₆ gave different signals in the ¹H NMR spectra before and after addition of CH₄.

Compound **2** also forms a rigid and larger dimeric capsule (**2**₂). The ¹H NMR spectrum of **2**₂ was measured in C₆D₆, C₆D₅F, and a C₆D₆/C₆D₅F solvent mixture, with all other conditions being kept constant. The chemical shifts for the H^a proton of **2** in the above solvents are summarized below, and no other signals from the H^a in **2**, except for the listed, were observed. Assume that the interior of the capsule is always filled with the largest possible number of solvent molecules and that each signal corresponds to one species of the filled capsule.



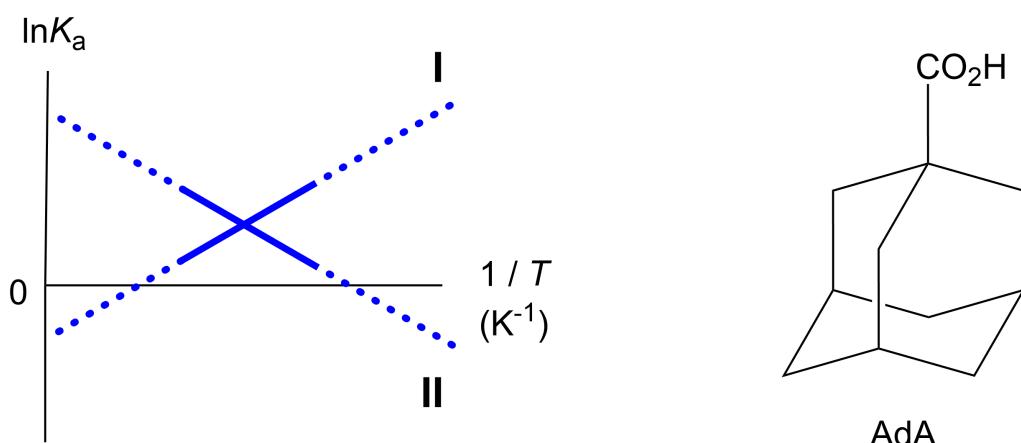
| solvent | δ (ppm) of H ^a |
|---|----------------------------------|
| C ₆ D ₆ | 4.60 |
| C ₆ D ₅ F | 4.71 |
| C ₆ D ₆ / C ₆ D ₅ F | 4.60, 4.71, 4.82 |

A.4 **Determine** the number of C₆D₆ and C₆D₅F molecules encapsulated in **2**₂ giving 3pt each H^a signal.

^1H NMR measurements in C_6D_6 revealed that $\mathbf{2}_2$ can incorporate one molecule of 1-adamantanecarboxylic acid (AdA), and the association constants (K_a) which are expressed below were determined for various temperatures. $[\text{solvent}@\mathbf{2}_2]$ denotes a species containing one or more solvent molecules.

$$K_a = \frac{[\text{Z}@\mathbf{2}_2]}{[\text{Z}][\text{solvent}@\mathbf{2}_2]} \quad (3)$$

Similarly, the K_a values of CH_4 and $\mathbf{1}_2$ given as eq (2) at various temperatures in C_6D_6 were also determined by ^1H NMR measurements. The plots of the two association constants (as $\ln K_a$ vs $1/T$) are shown below.



No C_6D_6 molecule is encapsulated in $\mathbf{1}_2$. In line **II**, the entropy change (ΔS) is (1) and enthalpy change (ΔH) is (2), indicating that the driving force for the encapsulation in line **II** is (3). Therefore, line **I** corresponds to (4), and line **II** corresponds to (5).

A.5 Choose the correct options in gaps (1)-(5) in the following paragraph from A 3pt and B.

| | A | B |
|-----|----------------------------------|------------------------|
| (1) | positive | negative |
| (2) | positive | negative |
| (3) | ΔS | ΔH |
| (4) | $\mathbf{1}_2$ and CH_4 | $\mathbf{2}_2$ and AdA |
| (5) | $\mathbf{1}_2$ and CH_4 | $\mathbf{2}_2$ and AdA |

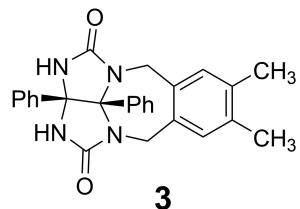
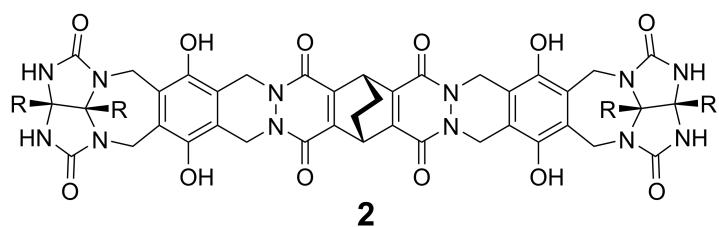
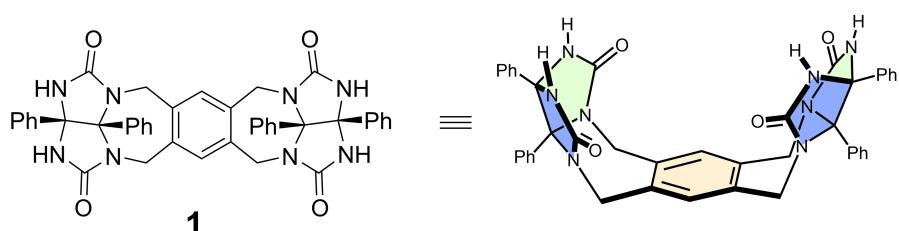
Mitä kapseli haluaa ja vieroksuu

| 10 % kokonaispisteistä | | | | | | |
|------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------------|
| Tehtävä | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | A.5 | Yhteensä |
| Pisteet | 13 | 2 | 2 | 3 | 3 | 23 |
| Tulos | | | | | | |

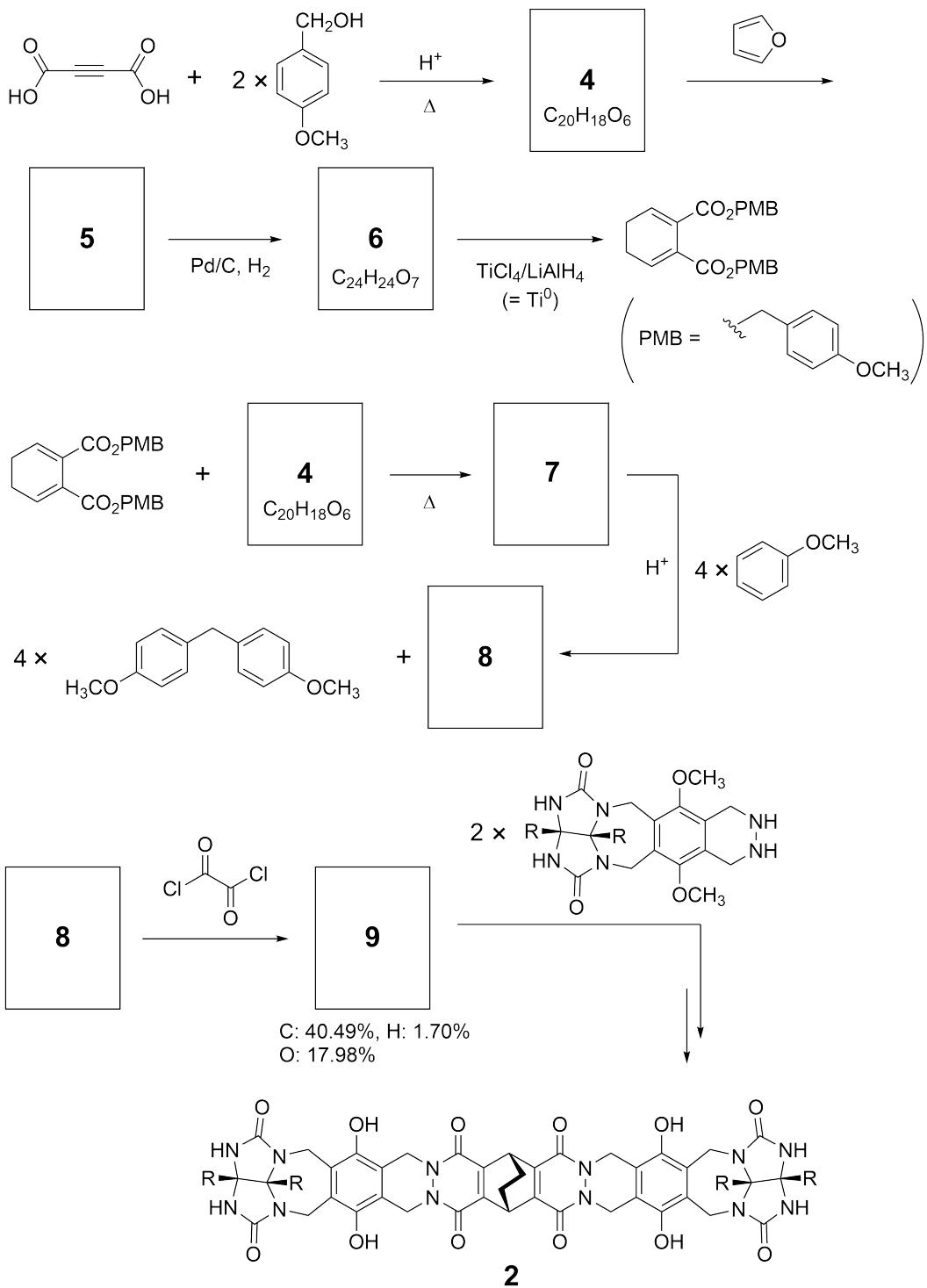
Jos tennispallon leikkaa sauman kohdalta, siitä jää jäljelle kaksi U:n muotoista palaa.



Tähän ajatteluun pohjautuen yhdisteet **1** ja **2** syntetisoitiin erikokoisiksi U:n muotoisiksi molekyyleiksi. Yhdiste **3** valmistettiin vertailuksi yhdisteelle **1**, ja näiden yhdisteiden kapseloimiskäytäytymistä tutkittiin.



Synteesireitti yhdisteelle **2** on esitetty alla. Yhdisteen **9** alkuainekoostumus: C; 40,49 %, H; 1,70 %, ja O; 17,98 % massasta.



- A.1** **Piirrä** yhdisteiden **4–9** rakenteet; stereokemiaa ei tarvitse huomioida. Käytä 13pt substituenttina lyhennettä "PMB" sen sijaan, että piirtäisit kokonaisuudessaan *p*-metoksibentsyyliryhmän, joka on esitetty yllä olevassa kaaviossa.

Yhdisteen **1** massaspektrissä havaittiin selkeästi ionipiikki, joka vastasi sen dimeeriä (1_2), kun taas **3**:n ionipiikkia ei havaittu yhdisteen **3** massaspektrissä. 1_2 :n liuoksen $^1\text{H-NMR}$ -spektrissä kaikkien yhdisteestä **1** peräisin olevien NH-protonien havaittiin olevan kemiallisesti samanlaisia, ja niiden kemiallinen siirtyminen erosi huomattavasti yhdisteen **3** NH-protonien kemiallisesta siirtymästä. Tämä data viittaa siihen, että vetysidoksia muodostuu yhdisteen **1** NH-ryhmien sekä toisen **1**-molekyylin **X**-atomien välille, jolloin muodostuu dimeerinen kapseli.

- A.2** **Ympyröi** kaikki sopiva(t) atomi(t) **X** yhdisteessä **1**. 2pt
- A.3** **Anna** vetysidosten lukumäärä dimeerisessä kapselissa (1_2). 2pt

Yhdisteen **1** dimeerisen kapselin (**1₂**) sisällä on tila, jonne sopiva pieni molekyyli Z voidaan kapseloida. Tätä ilmiötä on kuvattu seuraavalla yhtälöllä:

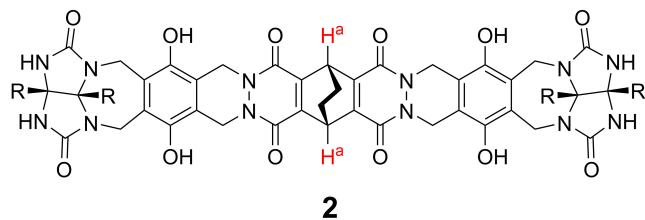


Tasapainovakio Z:n kapseloitumiseen **1₂**:n sisälle on määritelty alla:

$$K_a = \frac{[Z@\mathbf{1}_2]}{[Z][\mathbf{1}_2]} \quad (2)$$

Molekyylin kapseloitumista voidaan seurata NMR-spektroskopialla. Esimerkiksi **1₂** C₆D₆:ssa tuotti eri signaalit ¹H-NMR-spektriin ennen ja jälkeen CH₄:n lisäyksen.

Myös yhdiste **2** muodostaa jäykän ja suuremman dimeerisen kapselin (**2₂**). Dimeerin **2₂** ¹H-NMR-spektri mitattiin C₆D₆:ssa, C₆D₅F:ssa, ja C₆D₆/C₆D₅F-liuotinseoksessa, kun kaikki muut olosuhteet pidettiin samoina. Yhdisteessä **2** olevan H^a-protonin kemialliset siirtymät yllä luetelluissa liuottimissa on kirjattu alla olevaan taulukkoon. Listattujen signaalien lisäksi yhdisteen **2** H^a-protonista ei havaittu tulevan mitään muita signaaleja. Oletta, että kapselin sisus on aina täyttynyt suurimmalla mahdollisella liuotinmolekylien määrällä, ja että jokainen NMR-signaali vastaa tiettyä täyttyneen kapselin lajia.



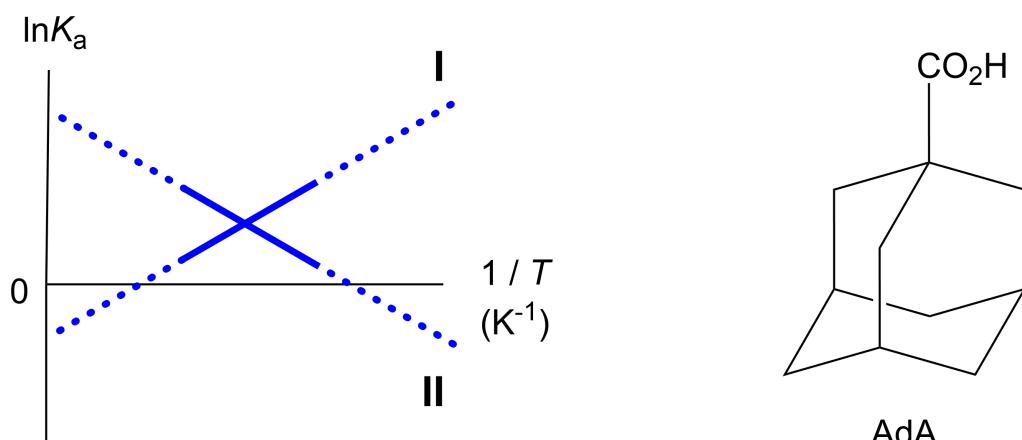
| Liuotin | H ^a :n δ (ppm) |
|---|----------------------------------|
| C ₆ D ₆ | 4,60 |
| C ₆ D ₅ F | 4,71 |
| C ₆ D ₆ / C ₆ D ₅ F | 4,60; 4,71; 4,82 |

A.4 Määritä dimeeriin **2₂** kapselointuneiden C₆D₆- ja C₆D₅F-molekyylien lukumäärä, 3pt mistä kukaan H^a-signaali aiheutuu.

^1H -NMR-mittaukset liuottimessa C_6D_6 paljastivat, että 2_2 voi vangita yhden molekyylin 1-adamantaani-karboksylihappoa (AdA). Alla esitetyt yhtymisvakiot (K_a) määritettiin useissa lämpötiloissa. [solvent@ 2_2] tarkoittaa kapselilajia, jonka sisällä on yksi tai useampi liuotinmolekyyli.

$$K_a = \frac{[\text{Z}@\text{2}_2]}{[\text{Z}][\text{solvent}@\text{2}_2]} \quad (3)$$

Samaan tapaan myös CH_4 :n ja 1_2 :n K_a -arvot (kuten yhtälössä 2 on annettu) määritettiin ^1H -NMR-mittauksilla useissa lämpötiloissa liuottimessa C_6D_6 . Kahden yhtymisvakion kuvaajat ($\ln K_a$ 1/T:n funktiona) on esitetty alla.



Yhtään C_6D_6 -molekyylä ei ole kapseloituneena 1_2 :ssa. Suorassa **II** entropiamuutos (ΔS) on (1) ja entalpiamuutos (ΔH) on (2) viitaten siihen, että suoralla **II** kapseloitumista ajava voima olisi (3). Tämän vuoksi suora **I** vastaa (4):ää, ja suora **II** vastaa (5):tä.

A.5 Valitse oikea vaihtoehto kuhunkin tekstin aukkoon (1)–(5) vaihtoehtojen A ja B väliltä. 3pt

| | A | B |
|-----|-------------------------------|---------------------|
| (1) | positiivinen | negatiivinen |
| (2) | positiivinen | negatiivinen |
| (3) | ΔS | ΔH |
| (4) | 1_2 ja CH_4 | 2_2 ja AdA |
| (5) | 1_2 ja CH_4 | 2_2 ja AdA |



FIN-1 C-9 A-1

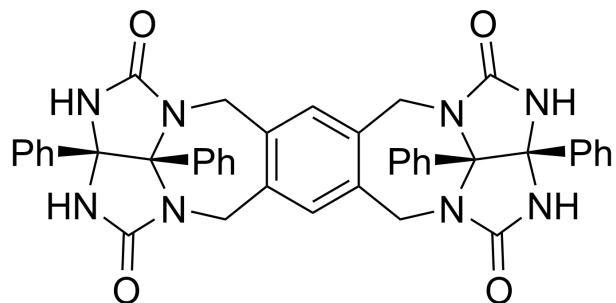
A9-1
Finnish (Finland)

Mitä kapseli haluaa ja vieroksuu

A.1 (13 pt)

| | |
|-----------------|-----------------|
| 4 (2 pt) | 5 (3 pt) |
| 6 (2 pt) | 7 (2 pt) |
| 8 (2 pt) | 9 (2 pt) |

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

| $\text{H}^a:n \delta$ (ppm) | $\text{C}_6\text{D}_6:n$ lukumäärä | $\text{C}_6\text{D}_5\text{F}:n$ lukumäärä |
|-----------------------------|------------------------------------|--|
| 4,60 ppm | | |
| 4,71 ppm | | |
| 4,82 ppm | | |

A.5 (3 pt)

(1) : _____ (2) : _____ (3) : _____

(4) : _____ (5) : _____