**FIN-4 C-0 C**
Henri Kärpijoki

# IChO
# General instructions
## Cover sheet

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

# G0-1

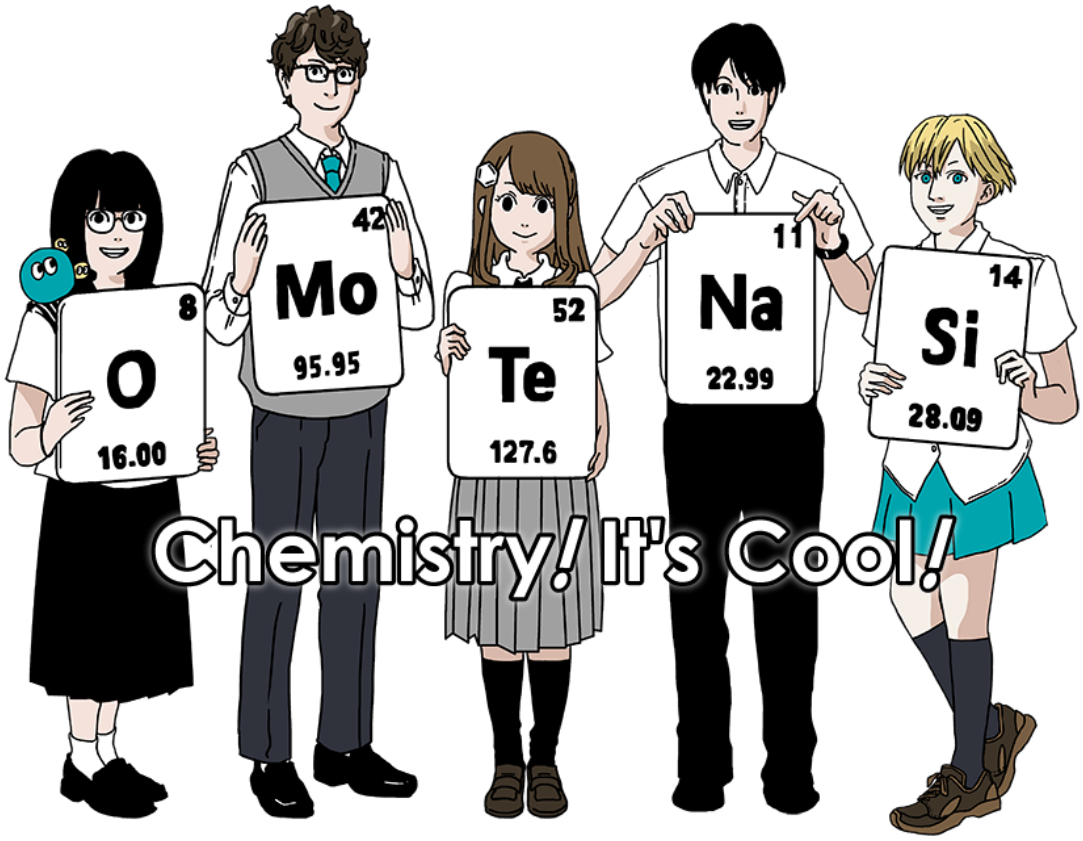
Finnish (Finland)

**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 järjestyksessä.
- Sinulla on **5 tuntia** aikaa ratkaista tehtävät.
- Saat **aloittaa** työskentelyn vasta, kun **START**-komento annetaan.
- Kaikki vastaukset tulee kirjoittaa kuulakärkikynällä vastauslaatikoihin **vastauspapereihin**. Käytä kysymyspapereiden kääntöpuolia suttupaperina. 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.), nosta 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 | $c = 2,99792458 \cdot 10^{8}\ \mathrm{m/s}$ |
| Planckin vakio | $h = 6,62607015 \cdot 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$ |
| Alkeisvaraus | $e = 1,602176634 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{C}$ |
| Elektronin massa | $m_{\mathrm{e}} = 9,10938370 \cdot 10^{-31}\ \mathrm{kg}$ |
| Sähkövakio (tyhjiön permittiivisyys) | $\varepsilon_0 = 8,85418781 \cdot 10^{-12}\ \mathrm{F/m}$ |
| Avogadron vakio | $N_{\mathrm{A}} = 6,02214076 \cdot 10^{23}\ \mathrm{1/mol}$ |
| Boltzmannin vakio | $k_{\mathrm{B}} = 1,380649 \cdot 10^{-23}\ \mathrm{J/K}$ |
| Faradayn vakio | $F = N_{\mathrm{A}} \cdot e = 9,64853321233100184 \cdot 10^{4}\ \mathrm{C/mol}$ |
| Yleinen kaasuvakio | $R = N_{\mathrm{A}} \cdot k_{\mathrm{B}} = 8,31446261815324\ \mathrm{J/(mol \cdot K)}$ $= 8,2057366081 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{l \cdot atm/(mol \cdot K)}$ |
| Atomimassayksikkö | $u = 1\ \mathrm{Da} = 1,66053907 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{kg}$ |
| Standardipaine | $p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$ |
| Normaali ilmanpaine | $p_{\mathrm{atm}} = 1,01325 \cdot 10^{5}\ \mathrm{Pa}$ |
| Celsius-asteikon nollakohta | $0\ ^{\circ}\mathrm{C} = 273,15\ \mathrm{K}$ |
| Ångström | $1\ \mathrm{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$ |
| Pikometri | $1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$ |
| Elektronivoltti | $1\ \mathrm{eV} = 1,602176634 \cdot 10^{-19}\ \mathrm{J}$ |
| Miljoonasosa | $1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$ |
| Miljardisosa | $1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$ |
| Biljoonasosa | $1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$ |
| pii | $\pi = 3,141592653589793$ |
| Luonnollisen logaritmin kanta (Eulerin luku) | $e = 2,718281828459045$ |

**Yhtälöt**

| | |
|---|---|
| Ideaalikaasun tilanyhtälö | $pV = nRT$<br>, jossa $p$ on ideaalikaasun paine, $V$ on tilavuus, $n$ on ainemäärä, $T$ on absoluuttinen lämpötila. |
| Coulombin laki | $F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$<br>, jossa $F$ on sähköinen voima, $k_\mathrm{e}(\simeq 9,0 \cdot 10^9\ \mathrm{N \cdot m^2/C^2})$ on Coulombin vakio, $q_1$ ja $q_2$ ovat varausten suuruudet, ja $r$ on varausten välinen etäisyys. |
| Termodynamiikan ensimmäinen pääsääntö: | $\Delta U = Q + W$<br>jossa $\Delta U$ on sisäenergian muutos, $Q$ on systeemiin tuotu lämpömäärä, $W$ on systeemiin tehty työ. |
| Entalpia $H$ | $H = U + pV$ |
| Entropia Boltzmannin periaatteen mukaan $S$ | $S = k_\mathrm{B} \ln W$<br>, jossa $W$ on mikrotilojen lukumäärä. |
| Entropianmuutos $\Delta S$ | $\Delta S = \frac{Q_\mathrm{rev}}{T}$<br>jossa $Q_\mathrm{rev}$ on reversiibelin prosessin lämpömäärä. |
| Gibbsin energia $G$ | $G = H - TS$<br>$\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$<br>, jossa $K$ on tasapainovakio, $z$ on siirtyvien elektronien lukumäärä, $E^\circ$ on standardikennojännite. |
| Reaktio-osamäärä $Q$ | $\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + RT \ln Q$<br>Reaktiolle<br>$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$<br>$Q = \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$<br>, jossa [A] on A:n konsentraatio. |

| | |
|---|---|
| Lämpömäärän muutos $\Delta Q$ | $\Delta Q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$<br>, jossa $c_{\mathrm{m}}$ on lämpötilasta riippumaton molaarinen lämpökapasiteetti. |
| Nernstin yhtälö redox-reaktiolle | $E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$<br>, jossa $C_{\mathrm{ox}}$ on hapettuneen aineen konsentraatio, $C_{\mathrm{red}}$ on pelkistyneen aineen konsentraatio. |
| Arrheniuksen yhtälö | $k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$<br>, jossa $k$ on reaktionopeusvakio, $A$ on taajuustekijä,<br>$E_a$ on aktivoitumisenergia.<br>$\exp(x) = e^x$ |
| Lambertin ja Beerin laki | $A = \varepsilon l c$<br>, jossa $A$ on absorbanssi, $\varepsilon$ on molaarinen absorptiokerroin, $l$ on valon kulkema matka liuoksessa, $c$ on liuoksen konsentraatio. |
| Hendersonin ja Hasselbalchin yhtälö | Tasapainolle<br>$\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$<br>, jossa tasapainovakio on $K_{\mathrm{a}}$,<br>$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$ |
| Fotonin energia | $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$<br>, jossa $\nu$ on taajuus, $\lambda$ on aallonpituus. |
| Geometrisen sarjan summa: | Kun $x \neq 1$,<br>$1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1-x^{n+1}}{1-x}$ |
| Approksimaatioyhtälö, jota voidaan käyttää tehtävien ratkaisussa: | Kun $x \ll 1$,<br>$\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$ |

## 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 | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He Helium 4.003 |
| 3 Li Lithium 6.968 | 4 Be Beryllium 9.012 | | | | | | | | | | | 5 B Boron 10.814 | 6 C Carbon 12.011 | 7 N Nitrogen 14.007 | 8 O Oxygen 15.999 | 9 F Fluorine 18.998 | 10 Ne Neon 20.180 |
| 11 Na Sodium 22.990 | 12 Mg Magnesium 24.306 | | | | | | | | | | | 13 Al Aluminium 26.982 | 14 Si Silicon 28.085 | 15 P Phosphorus 30.974 | 16 S Sulfur 32.068 | 17 Cl Chlorine 35.452 | 18 Ar Argon 39.948 |
| 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 | 36 Kr Krypton 83.798 |
| 37 Rb Rubidium 85.468 | 38 Sr Strontium 87.62 | 39 Y Yttrium 88.906 | 40 Zr Zirconium 91.224 | 41 Nb Niobium 92.906 | 42 Mo Molybdenum 95.95 | 43 Tc Technetium [99] | 44 Ru Ruthenium 101.07 | 45 Rh Rhodium 102.906 | 46 Pd Palladium 106.42 | 47 Ag Silver 107.868 | 48 Cd Cadmium 112.414 | 49 In Indium 114.818 | 50 Sn Tin 118.710 | 51 Sb Antimony 121.760 | 52 Te Tellurium 127.60 | 53 I Iodine 126.904 | 54 Xe Xenon 131.293 |
| 55 Cs Caesium 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 Db 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 Nihonium [278] | 114 Fl Flerovium [289] | 115 Mc Moscovium [289] | 116 Lv Livermorium [293] | 117 Ts Tennessine [293] | 118 Og Oganesson [294] |

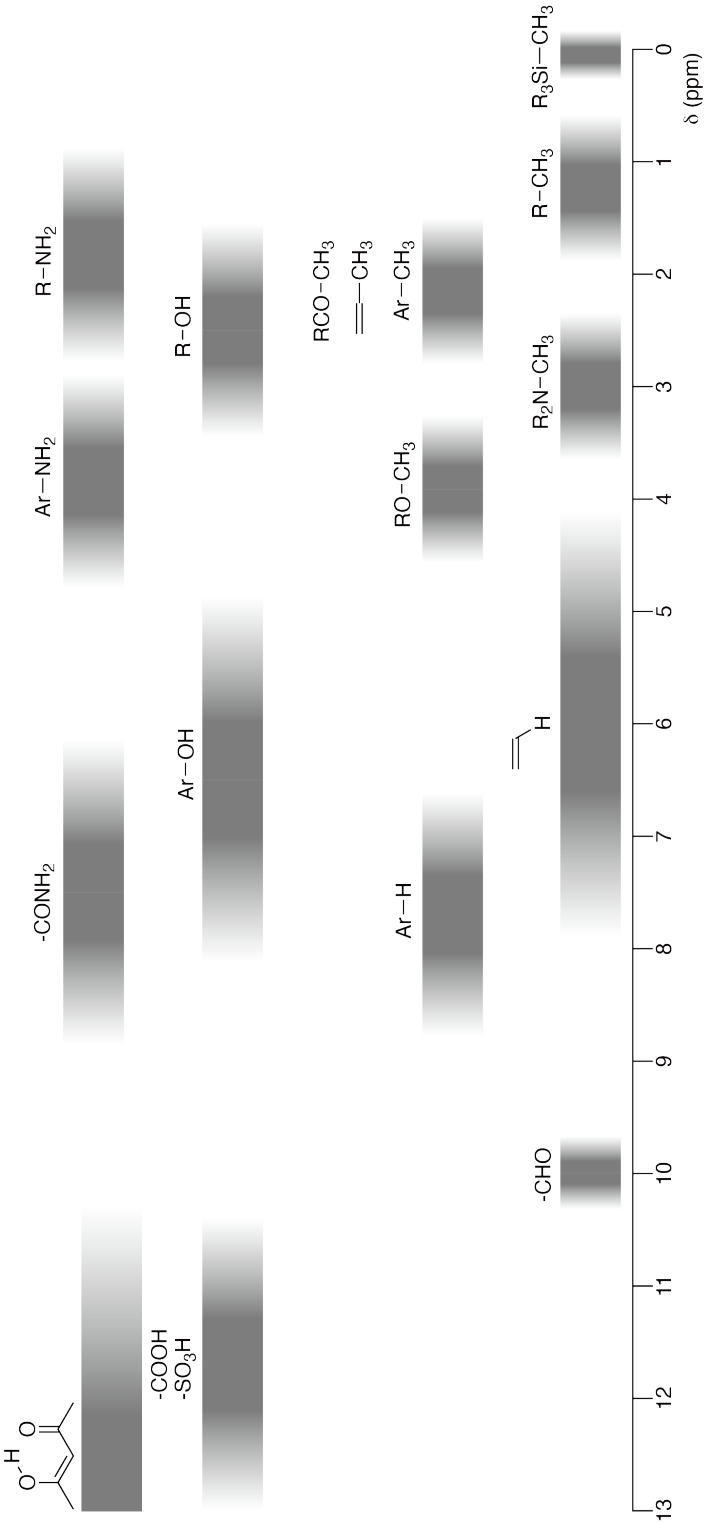
Key: 113 Nh Nihonium [278] — atomic number / Symbol / name / atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 57-71 La-Lu Lanthanoids | 57 La Lanthanum 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 | 89 Ac Actinium [227] | 90 Th Thorium 232.038 | 91 Pa Protactinium 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 Es Einsteinium [252] | 100 Fm Fermium [257] | 101 Md Mendelevium [258] | 102 No Nobelium [259] | 103 Lr Lawrencium [262] |

# G0-7

Finnish (Finland)

## $^1$H NMR kemialliset siirtymät



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

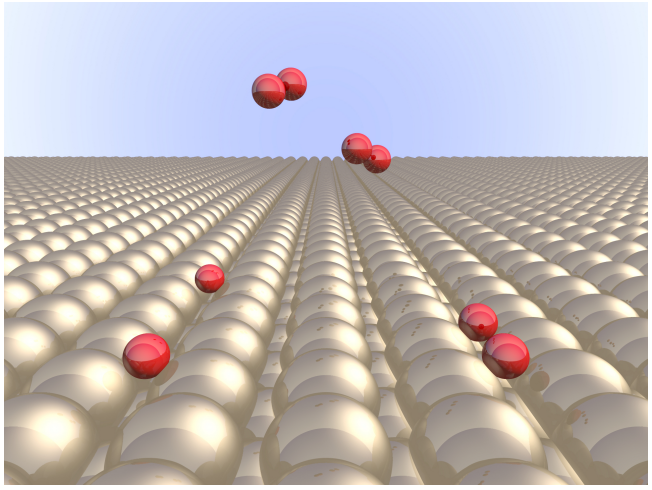
**FIN-4 C-1 C**
Henri Kärpijoki

# IChO
# Problem 1
## Cover sheet

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

# Vety metallipinnalla

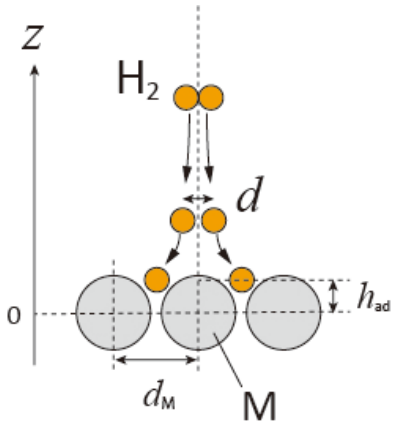
| 11 % kokonaispisteistä | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tehtävä | A.1 | A.2 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | **Yhteensä** |
| Pisteet | 6 | 4 | 5 | 3 | 3 | 3 | **24** |
| Tulos | | | | | | | |



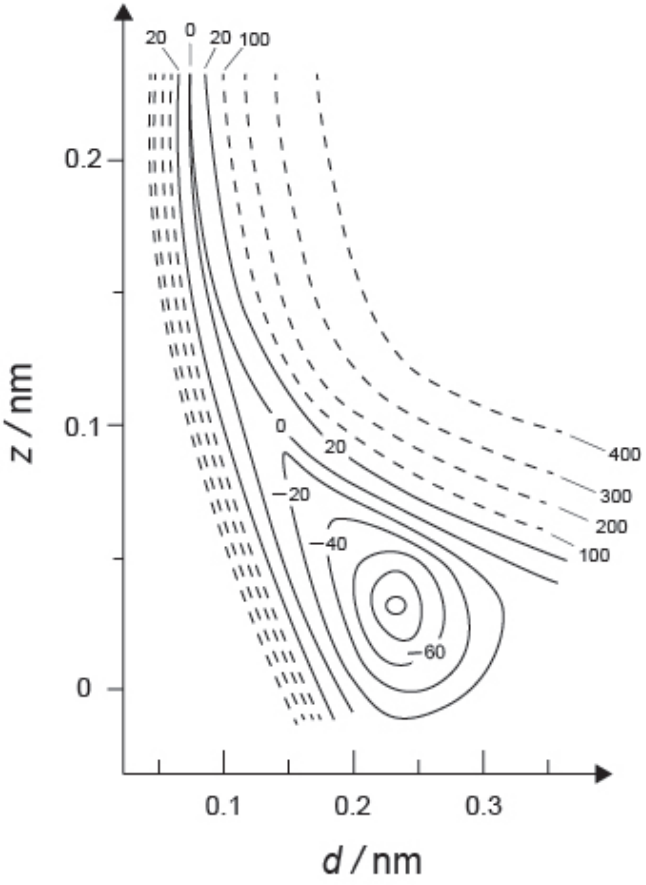
Vedyn oletetaan olevan tulevaisuuden energialähde, joka ei ole riippuvainen fossiilisista polttoaineista. Tässä tehtävässä pohditaan vedyn säilömistä metalliin, mikä on oleellista vedyn kuljetuksessa ja säilytyksessä.

## 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. Vetymolekyylit ($H_2$), 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 mitatun 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 välitys on 20 kJ/mol, kun taas katkoviivojen välinen välitys on 100 kJ/mol. Yhtenäisten viivojen ja katkoviivojen keskinäinen välitys 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 takaisin kaasufaasiin (reaktiot 1a ja 1b). $H(ab)$ kuvaa metallin sisään absorboitunutta vetyä.

$$\mathrm{H_2(g)} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathrm{2H(ad)} \tag{1a}$$

$$\mathrm{H(ad)} \xrightarrow{k_3} \mathrm{H(ab)} \tag{1b}$$

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

$$r_1 = k_1 P_{\mathrm{H_2}} (1-\theta)^2 \tag{2}$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \tag{3}$$

$$r_3 = k_3 \theta \tag{4}$$

missä $k_1$ [1/(s · Pa)], $k_2$ [1/s] ja $k_3$ [1/s] ovat nopeusvakiot ja $p_{\mathrm{H_2}}$ on $H_2$:n paine. Suure $\theta$ kuvaa sitä osuutta pinnan adsorptiopaikoista, joissa on H-atomeja ($0 \leq \theta \leq 1$). Voidaan olettaa, että adsorptio ja desoprtio ovat nopeita reaktioita absorptioon verrattuna ($r_1, r_2 \gg r_3$), ja että $\theta$ pysyy vakiona.

**B.1** $r_3$ voidaan ilmaista seuraavasti: 5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\dfrac{1}{P_{\mathrm{H_2}} C}}} \tag{5}$$

**Ilmaise** $C$ käyttämällä suureita $k_1$ ja $k_2$.

# Q1-5

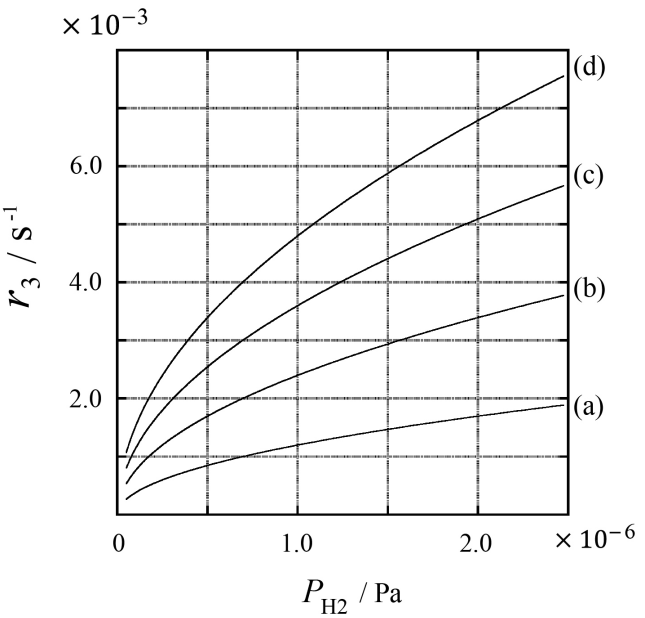
Finnish (Finland)

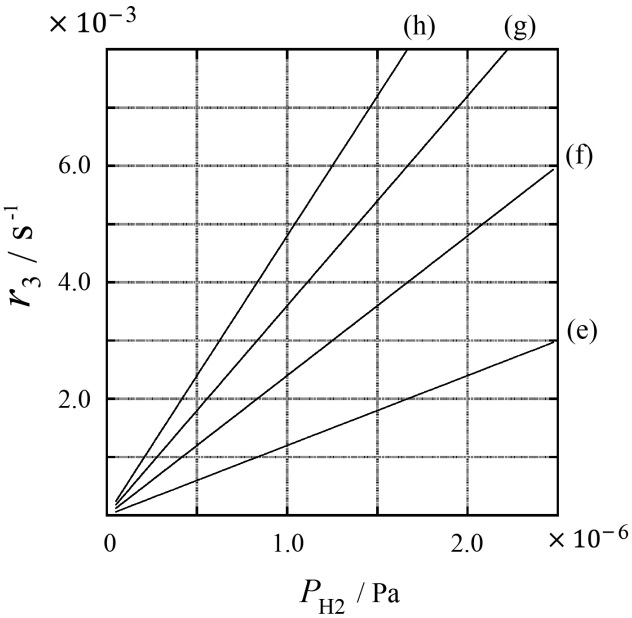
Metallinäyte, jonka pinta-ala oli $S = 1,0 \cdot 10^{-3}$ m$^2$ laitettiin säiliöön (1l = $1,0 \cdot 10^{-3}$ m$^3$), joka sisälsi $H_2$:a ($p_{H_2} = 1,0 \cdot 10^2$ Pa). Vetyatomien adsorptiopaikkojen tiheys pinnalla oli $N = 1,3 \cdot 10^{18}$ 1/m$^2$. Pinnan lämpötila pidettiin $T = 400$ K:ssa. Kun reaktio 1 eteni, $p_{H_2}$ pieneni vakionopeudella $v = 4,0 \cdot 10^{-4}$ Pa/s. Oleta, 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 $A$ [mol/(s · m$^2$)]. | 3pt |

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

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



# Vety metallipinnalla

## Osa A

**A.1** (6 pt)

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

**A.2** (4 pt)

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

## Osa B

**B.1** (5 pt)

$C =$ _____

**B.2** (3 pt)

$A =$ _____ $\mathrm{mol}/(\mathrm{s} \cdot \mathrm{m}^2)$

**B.3** (3 pt)

$k_3 =$ _____ 1/s

**B.4** (3 pt)

_____

**FIN-4 C-2 C**
Henri Kärpijoki

# IChO
# Problem 2
## Cover sheet

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

# 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:

$$^{12}C^{16}O_2 + {}^{12}C^{18}O_2 \rightleftharpoons 2\,{}^{12}C^{16}O^{18}O \qquad K = \frac{[{}^{12}C^{16}O^{18}O]^2}{[{}^{12}C^{16}O_2][{}^{12}C^{18}O_2]} \tag{1}$$

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

$$S = k_B \ln W \tag{2}$$

$W = 1$ yhdisteille $^{12}C^{16}O_2$ ja $^{12}C^{18}O_2$. Vastaavasti $W = 2$ yhdisteelle $^{12}C^{16}O^{18}O$, koska happiatomit ovat erilaisia. Koska reaktioyhtälön 1 oikealla puolella on kaksi $^{12}C^{16}O^{18}O$-molekyyliä, $W = 2^2 = 4$.

**A.1** Entalpian muutos $\Delta H$ yhtälössä 3 on positiivinen lämpötilasta riippumatta. 8pt

$$H_2 + DI \rightleftharpoons HD + HI \quad (3)$$

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

Seuraavan prosessin Δ*H* voidaan selittää molekyylien värähtelyjen avulla.

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

Lämpötilassa $T$ = 0 K kaksiatomisen molekyylin värähtelyenergia voidaan ilmaista värähtelyn taajuuden $\nu$ [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 $\mu$ 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 värähtelee aaltoluvulla 4161,0 $cm^{-1}$. **Laske** seuraavan reaktion $\Delta H$ lämpötilassa $T$ = 0 K yksikössä J/mol. 8pt

$$2HD \rightarrow H_2 + D_2 \quad (8)$$

Oleta, että:

- vain värähdysenergia kontribuoi $\Delta H$: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 $\Delta_{D_2}$ kuvaa muutosta $D_2$:n mooliosuudessa:

$$\Delta_{D_2} = \frac{R_{D_2}}{R^*_{D_2}} - 1 \tag{9}$$

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

**A.3** **Laske** $\Delta_{D_2}$ 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 $1 - 1,5576 \cdot 10^{-4}$. 10pt

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 $CO_2[44]$ ja $CO_2[47]$. Suure $\Delta_{47}$ määritellään seuraavasti:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \tag{10}$$

$R_{47}$ viittaa suhteeseen $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ näytteessä ja $R_{47}^*$ suhteeseen $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ lämpötilassa $T \to +\infty$. Hiilen ja hapen isotooppien luonnolliset esiintyvyydet on esitetty alla. Isotooppeja, joita ei ole listattu tähän, ei tarvitse huomioida.

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

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

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

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

**A.4** Antarktiksen meren pohjasta saadussa planktonfossiilissa $R_{47}$ oli $4,50865 \cdot 10^{-5}$. **Arvioi** lämpötila tämän $R_{47}$-arvon avulla. Tätä lämpötilaa voidaan pitää ilman lämpötilana aikana, kun plankton eli. Huomioi laskussa vain yleisin isotopologia $CO_2[47]$. 9pt

# Isotooppiaikakapseli

**A.1** (8 pt)

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

**A.2** (8 pt)

$\Delta H =$ _____ J/mol

**A.3** (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

**A.4** (9 pt)

$T =$ _____ K

**FIN-4 C-3 C**
Henri Kärpijoki

# IChO
# Problem 3
## Cover sheet

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

# Q3-1

Finnish (Finland)

## 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:

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \qquad K = \frac{[A^-][H^+]}{[HA]} \tag{1}$$

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

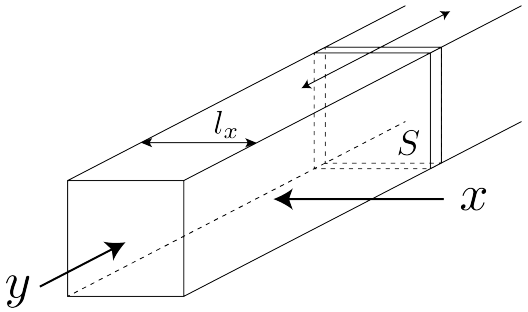
**A.1** Liuoksen **X** absorbanssi oli $A_1$ aallonpituudella $\lambda_1$. Mittauksen jälkeen liuos **X** laimennettiin kaksinkertaiseen tilavuuteen vetykloridihappoliuoksella, jonka pH = 2,500. Laimennoksen jälkeen absorbanssi oli edelleen $A_1$ aallonpituudella $\lambda_1$. **Määritä** suhde $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, missä $\varepsilon_{HA}$ ja $\varepsilon_{A^-}$ ovat HA:n ja $A^-$:n absorptiokertoimet aallonpituudella $\lambda_1$. 10pt

## Osa B

Tutkitaan seuraavaa tasapainoa kaasufaasissa.

$$\mathrm{D} \rightleftharpoons 2\mathrm{M} \tag{2}$$

Suorakulmaisen särmiön muotoinen astia täytetään puhtaalla kaasulla D paineessa p. Astiassa on läpinäkyvä, 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 $\varepsilon$, $n$, $V$ ja $l$ ovat absorptiokerroin, kaasun ainemäärä 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 | $p$ | $0$ | $p_\mathrm{D}$ | $p_\mathrm{M}$ |
| Ainemäärä | $n_0$ | $0$ | $n_\mathrm{D}$ | $n_\mathrm{M}$ |
| Tilavuus | $V_0$ | | $V$ | |

**B.1** Kaasuseoksen absorbanssi aallonpituudella $\lambda_{\mathrm{B1}}$ suunnassa $x$ ($l = l_x$) oli $A_{\mathrm{B1}}$ sekä alkutilassa että tasapainon asettumisen jälkeen. **Määritä** suhde $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ aallonpituudella $\lambda_{\mathrm{B1}}$, kun $\varepsilon_\mathrm{D}$ ja $\varepsilon_\mathrm{M}$ ovat D:n ja M:n absorptiokertoimet. 6pt

**B.2** Kaasuseoksen absorbanssi aallonpituudella $\lambda_{\mathrm{B2}}$ suunnassa $y$ oli $A_{\mathrm{B2}}$ sekä alkutilassa ($l = l_{y0}$) että tasapainon asettumisen jälkeen ($l = l_y$). **Määritä** suhde $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ aallonpituudella $\lambda_{\mathrm{B2}}$. 6pt

# Lambertin ja Beerin laki?

## Osa A

**A.1** (10 pt)

(Jatkuu toisella sivulla)

**A.1 (cont.)**

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

## Osa B

**B.1** (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

**B.2** (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

**FIN-4 C-4 C**
Henri Kärpijoki

# IChO
# Problem 4
## Cover sheet

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

# 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

Sinkkihydroksidin $Zn(OH)_2(s)$ liukoisuuteen liittyvät tasapainoreaktioyhtälöt ja tasapainovakiot lämpötilassa 25 °C on annettu yhtälöissä 1–4.

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + 2OH^-(aq) \qquad K_{sp} = 1.74 \times 10^{-17} \tag{1}$$

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn(OH)_2(aq) \qquad K_1 = 2.62 \times 10^{-6} \tag{2}$$

$$Zn(OH)_2(s) + 2OH^-(aq) \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}(aq) \qquad K_2 = 6.47 \times 10^{-2} \tag{3}$$

$$H_2O(l) \rightleftharpoons H^+(aq) + OH^-(aq) \qquad K_w = 1.00 \times 10^{-14} \tag{4}$$

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

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

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

| | | |
|---|---|---|
| **A.2** | $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$: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 reaktioyhtälön mukaisesti:

$$\mathrm{Zn(OH)_2(s)} \rightarrow \mathrm{ZnO(s)} + \mathrm{H_2O(l)} \tag{6}$$

Sinkkioksidi pelkistetään metalliseksi sinkiksi vedyn avulla:

$$\mathrm{ZnO(s)} + \mathrm{H_2(g)} \rightarrow \mathrm{Zn(s)} + \mathrm{H_2O(g)} \tag{7}$$

| | | |
|---|---|---|
| **B.1** | Jotta reaktio 7 voi tapahtua 1 bar:n vetypaineessa, täytyy syntyneen vesihöyryn osapainetta pienentää. **Laske** vesihöyryn 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.<br>$\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2,90 \cdot 10^2\ \mathrm{kJ/mol}$ $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2,20 \cdot 10^2\ \mathrm{kJ/mol}$ | 4pt |

Metallista sinkkiä käytetään negatiivisena elektrodina (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 $E^\circ$.

$$\mathrm{Zn(s)} + \frac{1}{2}\mathrm{O_2(g)} \rightarrow \mathrm{ZnO(s)} \qquad E^\circ = 1.65\,\mathrm{V} \tag{8}$$

| | | |
|---|---|---|
| **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 $-38\,^{\circ}$C (helmikuussa) ja vuoren korkeus on 3776 m. Ilman paine voidaan ilmaista yhtälöllä: 5pt

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

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

**B.4** **Laske** Gibbsin energian muutos reaktiolle 6 lämpötilassa $25\,^{\circ}$C. Huomaa, että standardipelkistyspotentiaalit $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ ja $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ lämpötilassa $25\,^{\circ}$C ja paineessa 1 bar on annettu yhtälöissä 10 ja 11. 9pt

$$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} \qquad E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.77\,\text{V} \quad (10)$$

$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \qquad E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23\,\text{V} \quad (11)$$

# Sinkin redox-kemia

## Osa A

**A.1** (6 pt)

< pH <

**A.2** (5 pt)

_____ %

## Osa B

**B.1** (4 pt)

$p_{H_2O=}$ _____ bar

**B.2** (3 pt)

_____ g

**B.3** (5 pt)

V

**B.4** (9 pt)

$\Delta G^\circ =$ _____ J/mol

**FIN-4 C-5 C**
Henri Kärpijoki

# IChO
# Problem 5
## Cover sheet

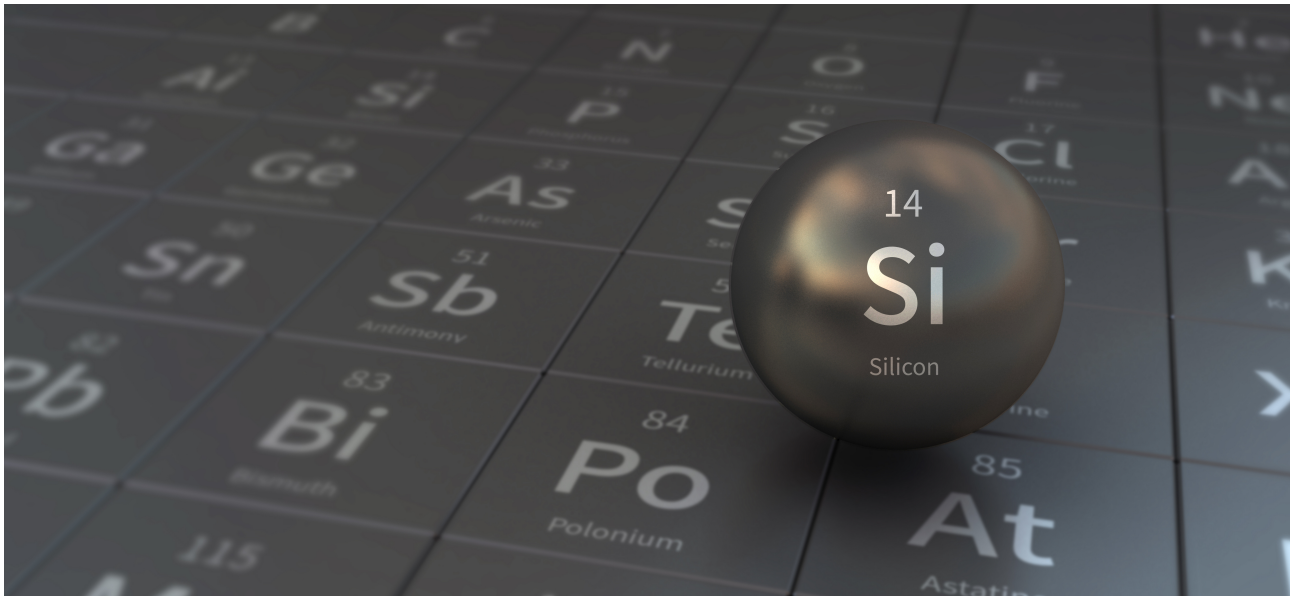
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

# Q5-1

Finnish (Finland)

## Mystinen pii

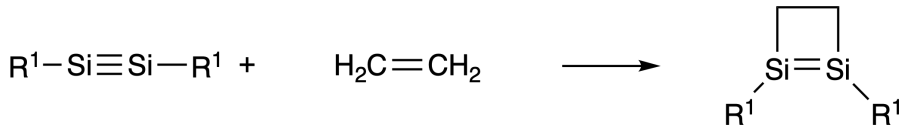
| 12 % kokonaispisteistä | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Tehtävä | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | B.1 | B.2 | B.3 | **Yhteensä** |
| Pisteet | 9 | 7 | 6 | 10 | 5 | 15 | 8 | **60** |
| Tulos | | | | | | | | |




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

### Osa A

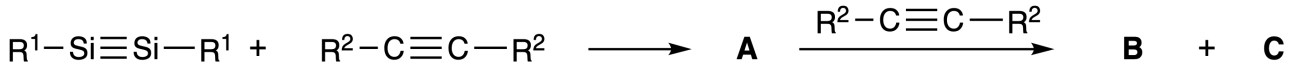
Toisin kuin hiili-hiili-kolmoissidos, pii-pii-kolmoissidos on äärimmäisen reaktiivinen. Yhdisteessä se on muotoa $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (R: orgaaninen substituentti). Se esimerkiksi reagoi eteenin kanssa muodostaen syklisen tuotteen, joka sisältää neliatomisen renkaan.




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 $R^2–C \equiv C–R^2$-molekyylin 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 $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$.

# Q5-2

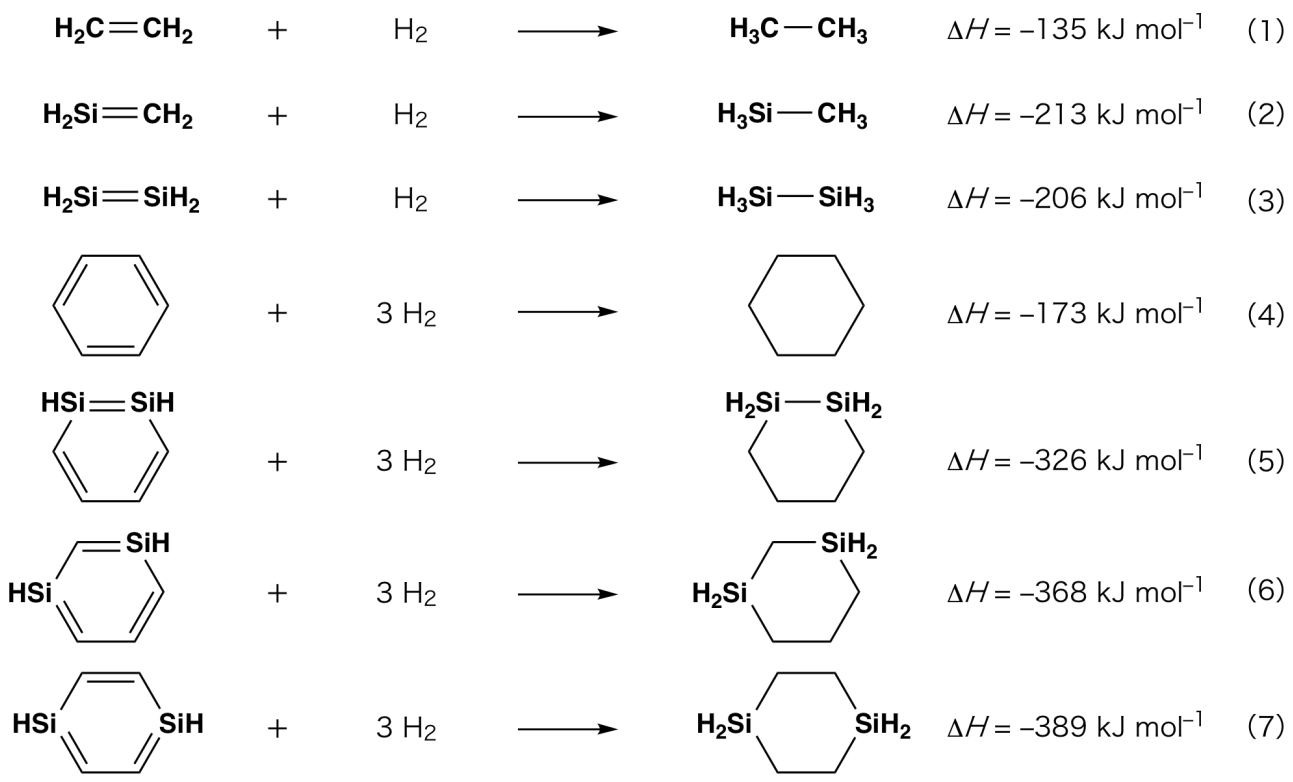
Finnish (Finland)




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 $R^1 = R^2 = H$) positiivisina arvoina ottaen huomioon Kuvassa 1 esitetyt eräiden tyydyttymättömien systeemien vedytysreaktioiden 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** | **Laske** $\Delta H$, kun **D** muuttuu **E**:ksi. Oleta, että $\Delta H$ ei riipu lämpötilasta. | 6pt |

**C**:n isomeraatio **D**:ksi ja **E**:ksi tapahtuu, kun $\pi$-sidokset muuttuvat $\sigma$-sidoksiksi katkaisematta yhtään $\sigma$-sidosta. $^{13}$C-NMR-analyysi paljasti yhden signaalin yhdisteen **D** $Si_2C_4$-selkärangasta ja kaksi signaalia yhdisteen **E** vastaavasta selkärangasta. Yhdisteen **D** rakenne ei sisällä yhtään kolmiatomista rengasta, kun taas yhdisteessä **E** on kaksi kolmiatomista 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.

- **$Na_2SiF_6$-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 $Ce_2(SO_4)_3$:a (568,424 g/mol) liuotettuna veteen (kokonaistilavuus: 200 ml).

· Käytännön suoritus

Liuoksen **F** (50,0 ml) saostustitraus tehtiin lisäämällä liuosta **G** tipoittain ksylenolioranssin toimiessa indikaattorina. Ksylenolioranssi 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 piiyhdiste on $Si(OH)_4$.

| | | |
|---|---|---|
| **B.1** | **Kirjoita** tasapainotettu reaktioyhtälö $Na_2SiF_6$:n reaktiolle $Ce_2(SO_4)_3$:n kanssa. | 5pt |

- **$CCl_4$:n reaktio $Na_2SiF_6$: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 laimennettiin 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 piiyhdisteenä. $^{19}$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:

$$3SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_2SiF_6 \quad (8)$$

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 päätepisteet titrattaessa liuoksella **G** olivat seuraavat:

·Liuokselle **J** (koko määrälle): 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 |

# 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

**A.3** (6 pt)

$\Delta H$ = _____ kJ/mol

**A.4** (10 pt)

| **D** (5 pt) | **E** (5 pt) |
|---|---|
| | |

## Osa B

**B.1** (5 pt)

**B.2** (15 pt)

(Jatkuu seuraavalla sivulla)

**B.2 (cont.)**

NaCl : g, $Na_2SiF_6$ : g

**B.3** (8 pt)

$CF_3Cl$ : _____ g

**FIN-4 C-6 C**
Henri Kärpijoki

# IChO
# Problem 6
## Cover sheet

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

# Q6-1

Finnish (Finland)

# 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 koordinoituneet happi-ioneihin ($O^{2-}$). Ne muodostavat neljäkoordinoituneita tetraedrisia rakenteita magmassa ($T_d$) ja kuusikoordinoituneita 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:

$$D = \frac{[\mathrm{M}]_\mathrm{s}}{[\mathrm{M}]_\mathrm{l}}$$

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 |

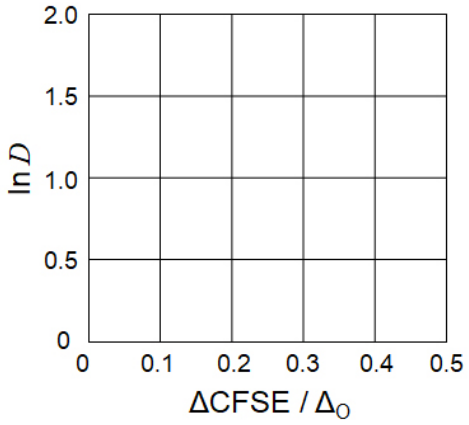
# Q6-2

Finnish (Finland)

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

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

**A.2** Kun piirretään kuvaaja, jossa $\ln D$ esitetään ΔCFSE / $\Delta_O$:n funktiona, saadaan suora. 3pt
**Arvioi** $D$:n arvo ionille $Co^{2+}$.




Metallioksidit MO (M: Ca, Ti, V, Mn tai Co) kiteytyvät ruokasuolan rakenteeseen. Tässä rakenteessa metalli-ioneilla $M^{n+}$ on $O_h$-geometria, ja ne ovat high-spin elektronikonfiguraatiossa. Näiden oksidien hilaenergia määräytyy pääasiassa coulombisten vuorovaikutusten kautta, joissa vaikuttavina tekijöinä ovat ionien säteet 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) vaihtoehdoista (a) - (f). 3pt

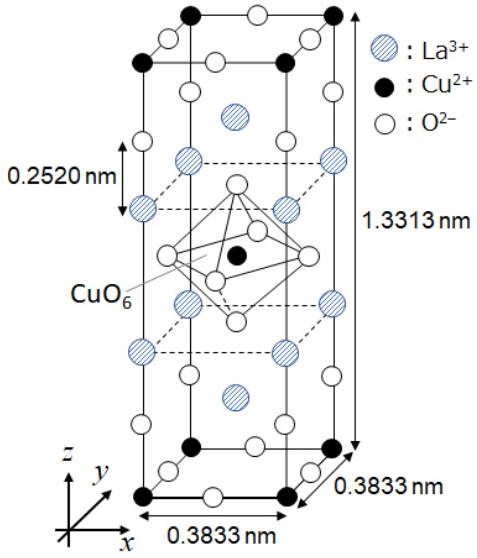
| | CaO | TiO | VO | MnO | CoO |
|---|---|---|---|---|---|
| **(a)** | 3460 | 3878 | 3913 | 3810 | 3916 |
| **(b)** | 3460 | 3916 | 3878 | 3810 | 3913 |
| **(c)** | 3460 | 3913 | 3916 | 3810 | 3878 |
| **(d)** | 3810 | 3878 | 3913 | 3460 | 3916 |
| **(e)** | 3810 | 3916 | 3878 | 3460 | 3913 |
| **(f)**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

# Q6-3

Finnish (Finland)

## Osa B

Sekaoksidi **A** koostuu $La^{3+}$- ja $Cu^{2+}$-ioneista. Se kiteytyy tetragonaaliseen alkeiskoppiin, joka on esitetty Kuvassa 1. Kuvan $[CuO_6]$-oktaedrissa Cu–O pituus *z*-akselin suunnassa ($l_z$) on pidempi kuin vastaava pituus *x*-akselin suunnassa ($l_x$). $[CuO_6]$ on siis vääristynyt normaaliin $O_h$-geometriaan nähden. Tämä vääristyminen 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 metallikloridеja laimeassa ammoniakkiliuoksessa, jossa on myös kahdenarvoista happoa $C_4H_2O_4$. **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.

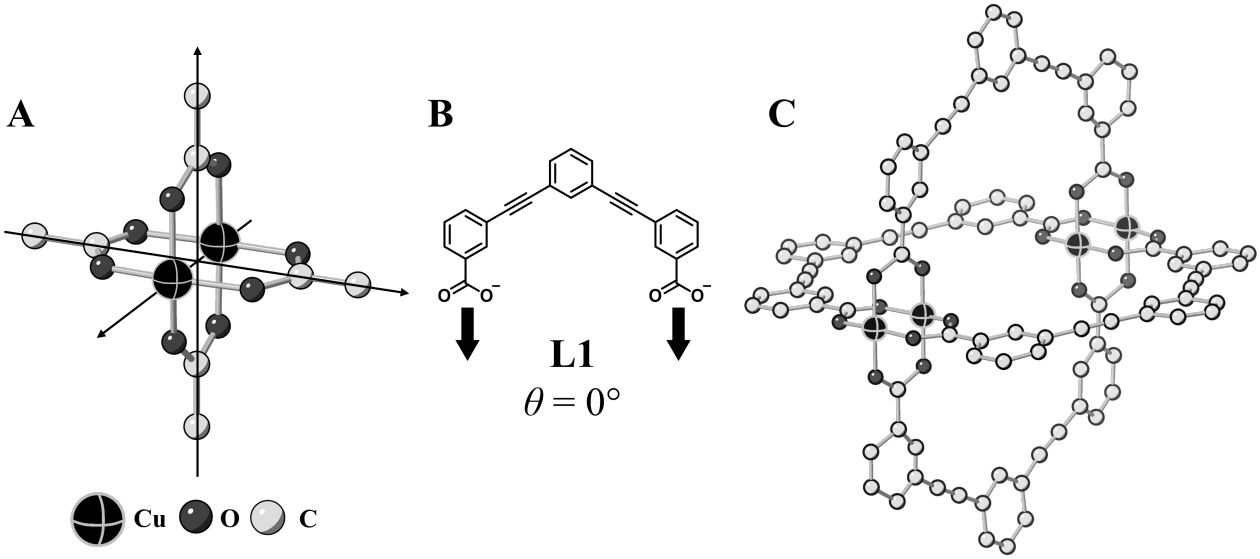
| | | |
|---|---|---|
| **B.1** | **Kirjoita** yhdisteiden **A** ja **B** kemialliset kaavat. | 6pt |
| **B.2** | **Laske** $l_x$ ja $l_z$ käyttäen hyödyksi Kuvaa 1. | 4pt |
| **B.3** | **Kirjoita** Kuvan 1 rakenteen **A** vääristyneen $[CuO_6]$-oktaedrin $Cu^{2+}$-ionin hajaantuneiden $e_g$-orbitaalien nimet ($d_{x^2-y^2}$ ja $d_{z^2}$) viivoille (i) ja (ii) vastauslaatikon kuvan mukaisesti. **Piirrä** 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. Myöskään kiderakenne ei muutu. | 4pt |

## Osa C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ koostuu neljästä $Cu^{2+}$ -ioniin koordinoituneesta $CH_3CO_2^-$ -ionista (Kuva 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$-rakenteella on suuri symmetria. Rakenteessa kaksi symmetria-akselia kulkee $CH_3CO_2^-$ -ryhmien hiiliatomien 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 $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ muodostuu tasomaisista dikarboksylaattiligandeista **L1** (Kuva 2B) ja $Cu^{2+}$:sta (Kuva 2C). Kulma $\theta$, joka muodostuu kahden koordinoituvan karboksylaattiryhmän välille, on merkitty Kuvaan 2B nuolilla. Tämä kulma määrittää häkkikompleksin rakenteen. Rakenteelle **L1** kulma $\theta$ on 0°. Huomaa, että vetyatomeja ei ole esitetty Kuvassa 2.

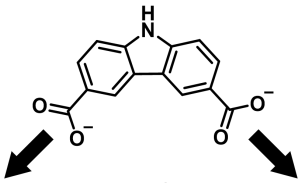



Kuva 2

# Q6-5

Finnish (Finland)

**C.1** Tasomaisen dikarboksylaattiligandin **L2** (kuvassa alla) kulma $\theta$ on 90˚. **L2**:n ja $Cu^{2+}$:n muodostaman häkkikompleksin koostumus on $Cu_n(\mathbf{L2})_m$. **Esitä** pienimmät kokonaisluvut *n* ja *m*, joilla rakenne voi muodostua. Oletta, että vain **L2**:n $CO_2^-$-ryhmät muodostavat koordinaatiosidoksen $Cu^{2+}$-ioneihin. 5pt



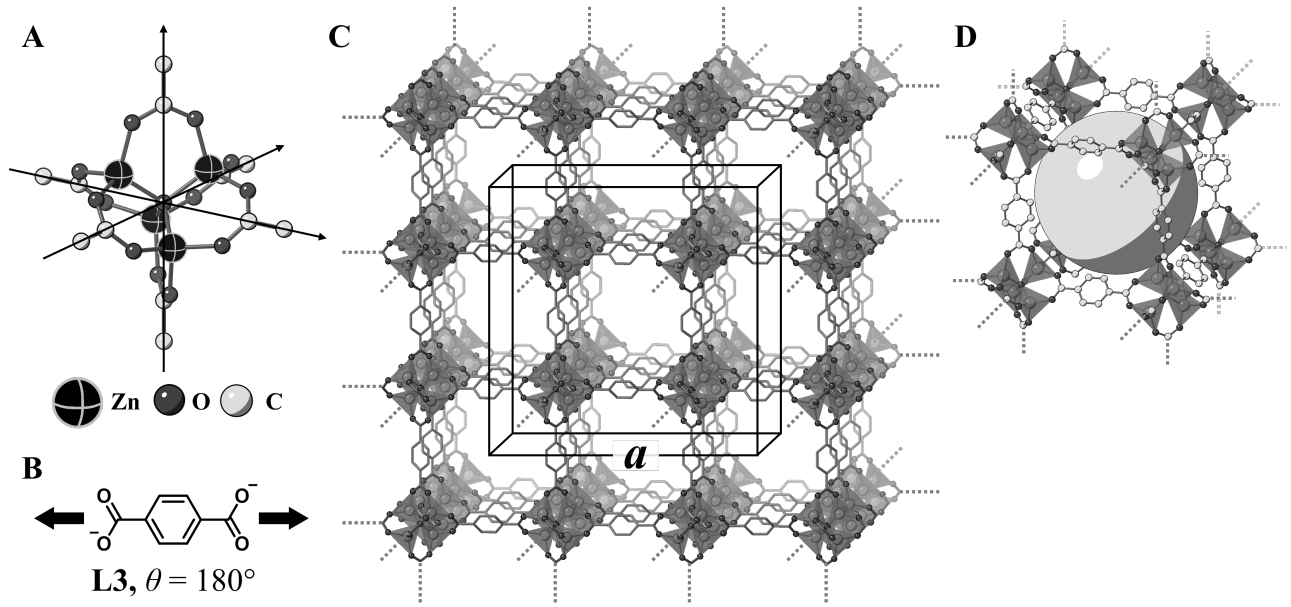
**L2**

$\theta = 90°$

# Q6-6

Finnish (Finland)

Sinkkikompleksi $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ sisältää neljä tetraedrisesti koordinoitunutta $Zn^{2+}$-ionia, kuusi $CH_3CO_2^-$-ionia ja yhden $O^{2-}$-ionin (Kuva 3A). Yhdisteessä $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ $O^{2-}$-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°) käytetään $CH_3CO_2^-$-ionin sijaan, $Zn^{2+}$ -klusterit linkittyvät toisiinsa ja muodostavat kiteisen kiinteän aineen (**X**). Tätä kutsutaan huokoiseksi koordinaatiopolymeeriksi (Kuva 3C). Yhdisteen **X** koostumus on $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$. Sillä on kuutiollinen kiderakenne, jossa on nanokokoluokan huokosia. Yksi huokonen on esitetty pallon avulla Kuvassa 3D. Tetraedriset $Zn^{2+}$-klusterit on esitetty harmaina polyedreinä Kuvissa 3C ja 3D. Huomaa, että vetyatomeja ei ole esitetty Kuvassa 3.




Kuva 3

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

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

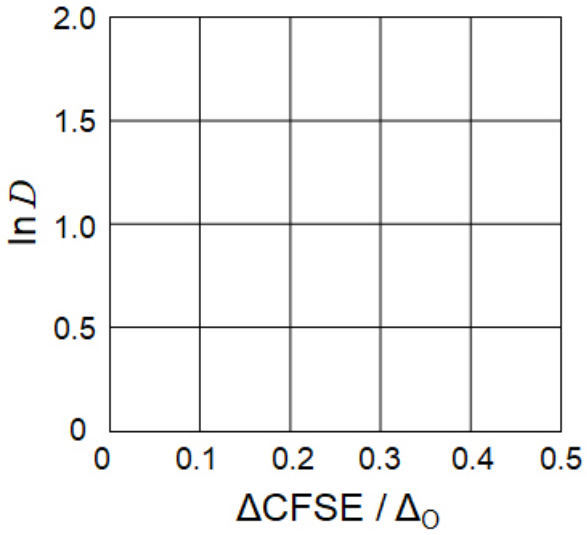
# Siirtymämetallien kiinteän tilan kemia

## Osa A

**A.1** (6 pt)

$Cr^{2+}$ : _____ $\Delta_O$, $Mn^{2+}$ : _____ $\Delta_O$ , $Co^{2+}$ : _____ $\Delta_O$

**A.2** (3 pt)




$D$ : _____

**A.3** (3 pt)

_____

## Osa B

**B.1** (6 pt)

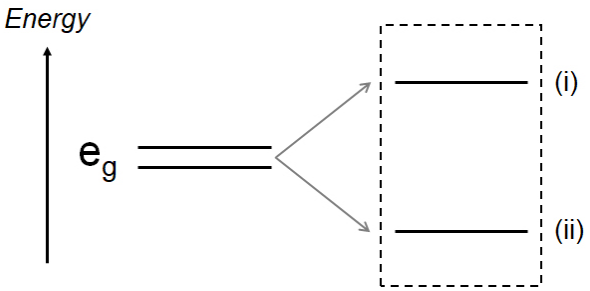
A : _____, B : _____

**B.2** (4 pt)

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

**B.3** (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____




**B.4** (4 pt)

_____ %

## Osa C

**C.1** (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

**C.2** (5 pt)

$a =$ _____ cm

**C.3** (5 pt)

**FIN-4 C-7 C**
Henri Kärpijoki

# IChO
# Problem 7
## Cover sheet

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

# Q7-1

Finnish (Finland)

## 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.

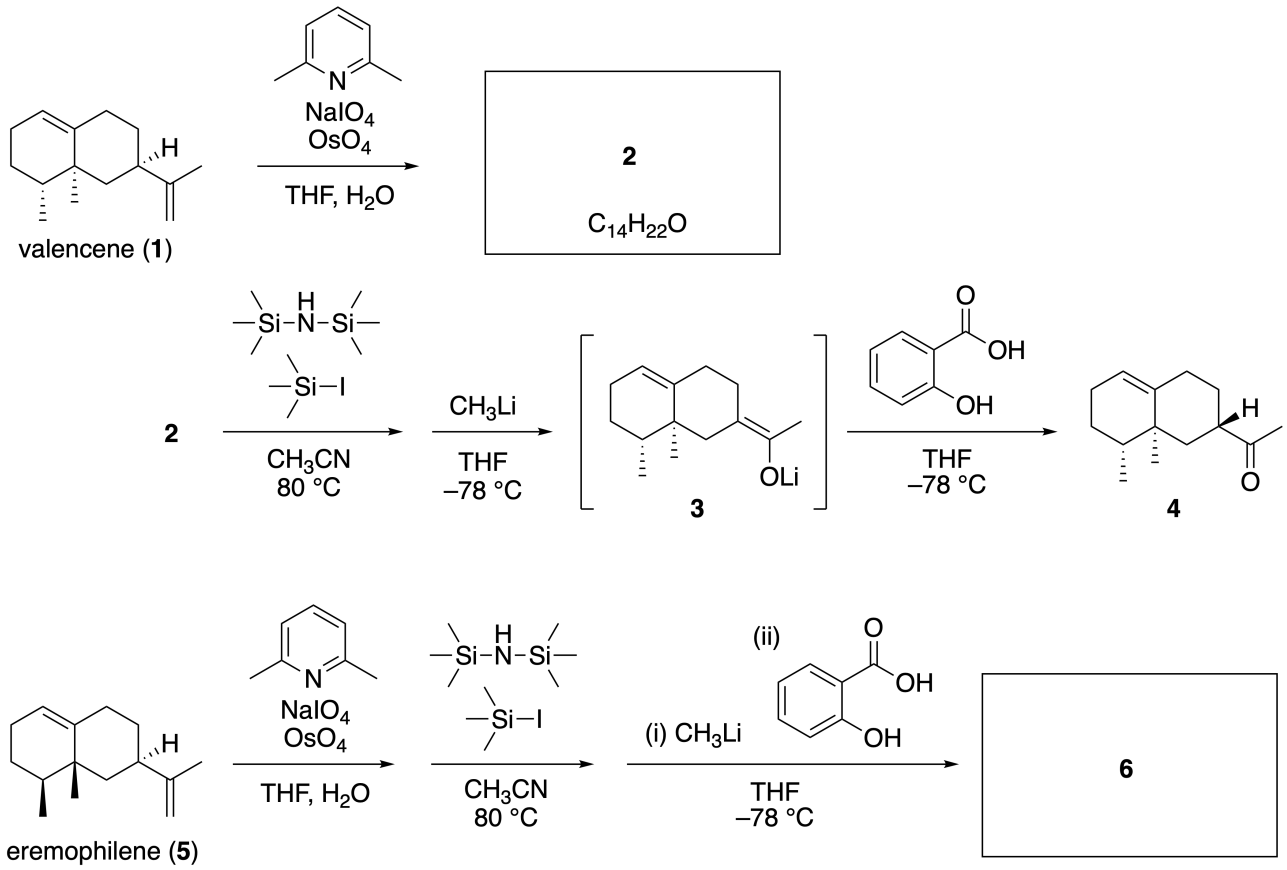
### Osa A

*Inula linariifoliasta* 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.

# Q7-2

Finnish (Finland)

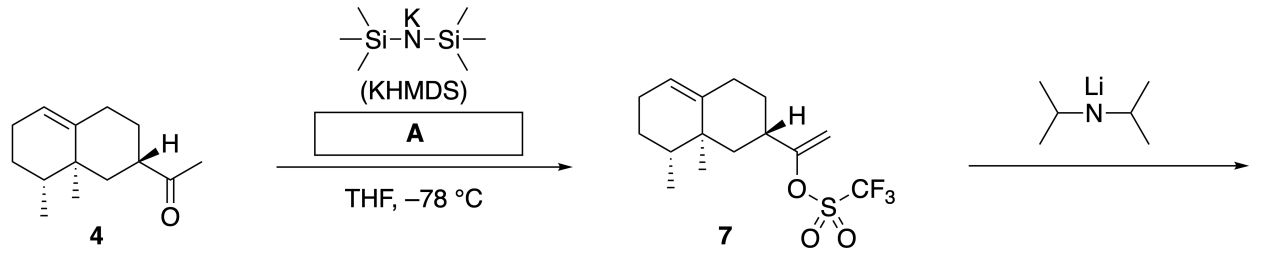
*Inula linariifolia*

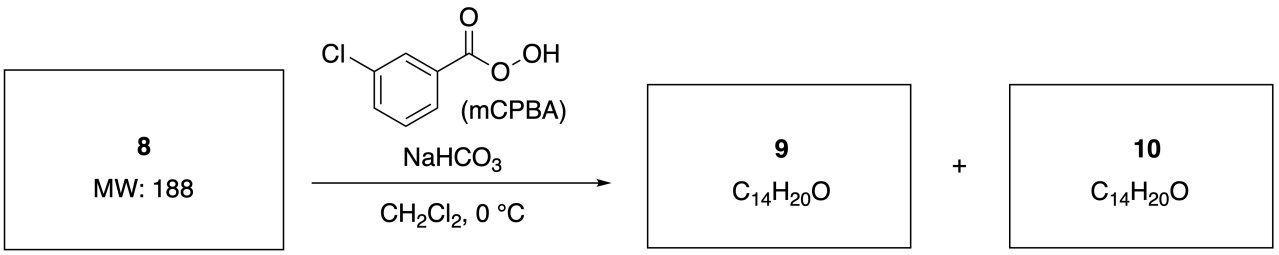


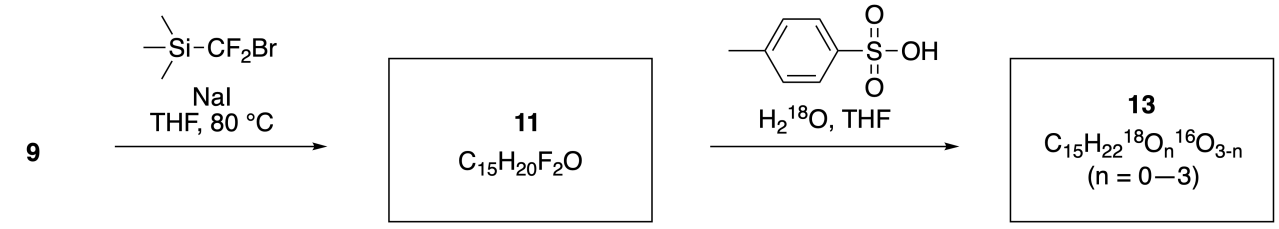

**A.1** **Piirrä** yhdisteiden **2** ja **6** rakenteet sekä merkitse selkeästi stereokemia, kun se on tarpeen. 5pt

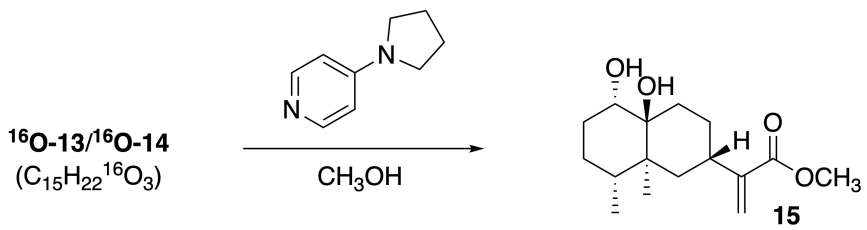
Seuraavaksi ketoni **4** muunnetaan esteriksi **15**. Yhdisteessä **8** (moolimassa: 188) säilyy kaikki yhdisteen **7** stereokeskukset. Yhdisteillä **9** ja **10** on viisi stereokeskusta eikä ollenkaan hiili-hiili-kaksoissidoksia. Ole-

ta, että $H_2{}^{16}O$:n sijaan käytetään $H_2{}^{18}O$:ta, jotta yhdisteistä **11** ja **12** voidaan syntetisoida $^{18}O$-leimatut 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.



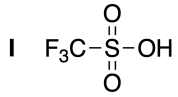



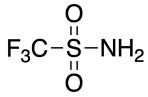


**A.2** **Valitse** sopiva rakenne reagenssille **A**. 2pt

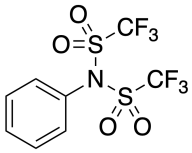
**I**



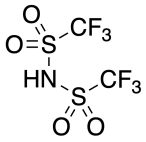
**II**



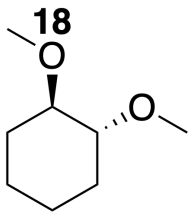
**III**



**IV**

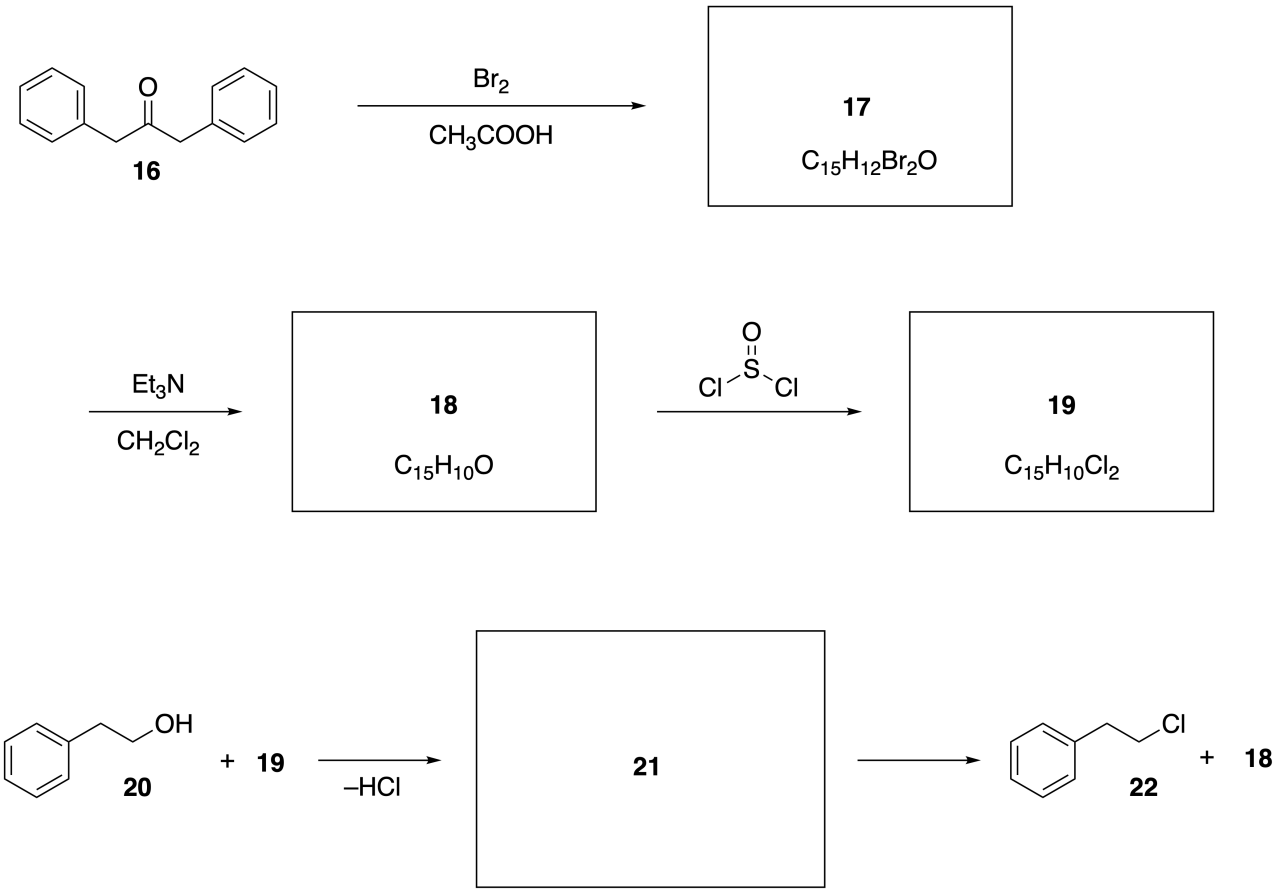


**A.3** **Piirrä** yhdisteiden **8**–**14** rakenteet ja merkitse selkeästi stereokemia, kun se on tarpeen. **Merkitse** lisäksi yhdisteisiin **13** ja **14** lisätyt $^{18}O$-atomit, kuten alla olevassa esimerkissä on esitetty. 19pt



## Osa B

Yhdiste **19** syntetisoidaan alla esitetyn kaavion mukaisesti. Epäbentsenoidiseen aromaattisuuteen liittyen 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**.




$^1$H NMR ($CD_3CN$, ppm) **20**: $\delta$ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)
**21**: $\delta$ 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 |

# Kikkailua epäbentsenoidisella aromaattisuudella

## Osa A

**A.1** (5 pt)

| **2** (2 pt) | **6** (3 pt) |
|---|---|
| | |

**A.2** (2 pt)

**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)

## Osa B

**B.1** (10 pt)

| | |
|---|---|
| **17** (2 pt) | **18** (2 pt) |
| **19** (3 pt) | **21** (3 pt) |

**FIN-4 C-8 C**
Henri Kärpijoki

# IChO
# Problem 8
## Cover sheet

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

# Q8-1

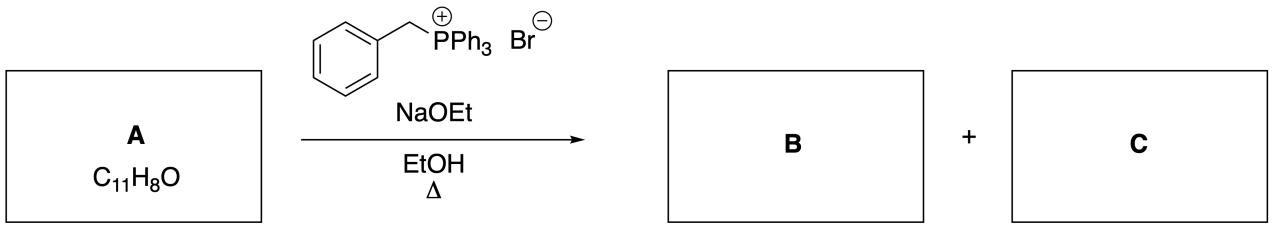
Finnish (Finland)

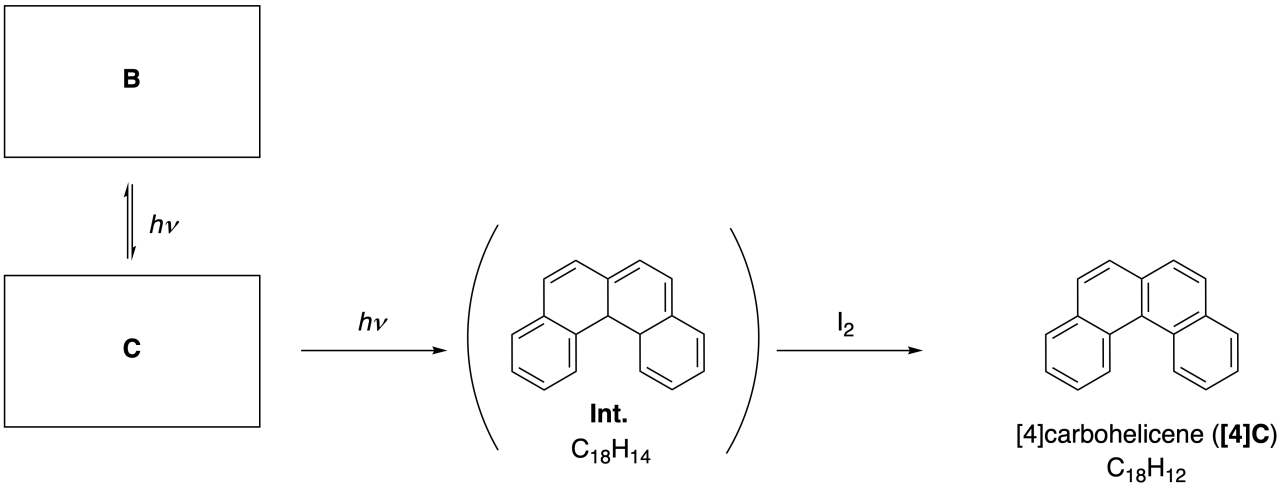
# Dynaamiset orgaaniset molekyylit ja niiden kiraalisuus

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

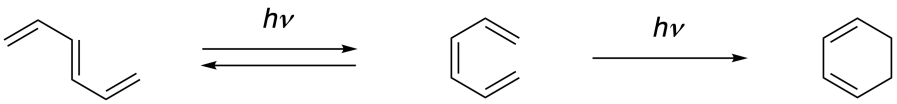
## Osa A

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




Valoreaktio etenee samankaltaisesti kuin seuraavassa esimerkissä on näytetty.



# Q8-2

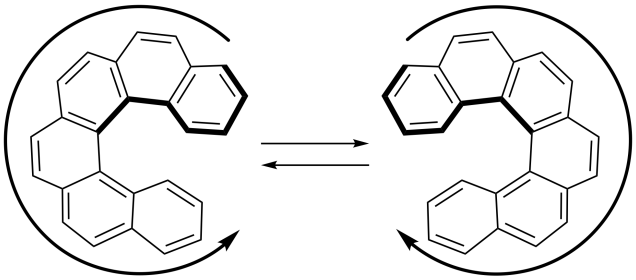
Finnish (Finland)

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

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

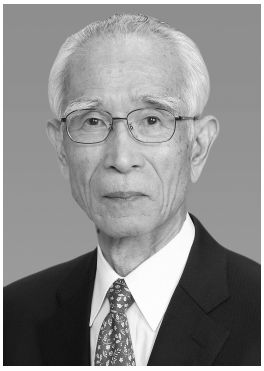
| | | |
|---|---|---|
| **A.2** | Yritykset syntetisoida [5]karboheliseeniä samasta fosfoniumsuolasta ja tarkoituksenmukaisesta lähtöaineesta tuottivat vain hyvin pienen määrän [5]karboheliseeniä. Sen sijaan reaktiossa muodostui tuote **D**, jonka moolimassa oli 2 Da matalampi kuin [5]karboheliseenin. Kemialliset siirtymät yhdisteen **D** $^1$H-NMR-spektrissä on listattu alle. **Piirrä** yhdisteen **D** rakenne.<br>**[D** ($\delta$, ppm $CS_2$:ssa, huoneenlämpötilassa); 8,85 (2H); 8,23 (2H); 8,07 (2H); 8,01 (2H); 7,97 (2H); 7,91 (2H)**]** | 3pt |

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



(*M*) (*P*)

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

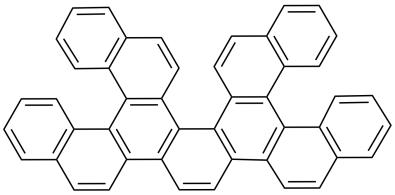


Kuvan lähde: Japani-palkinto-yhdistys.

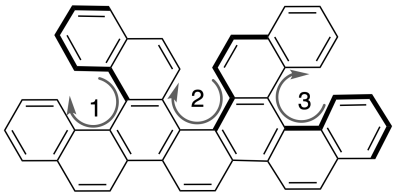
# Q8-3

Finnish (Finland)

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

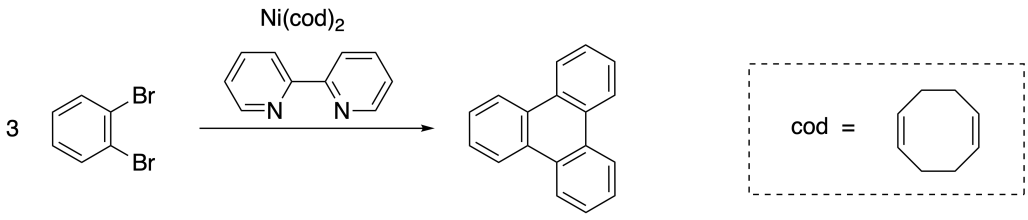


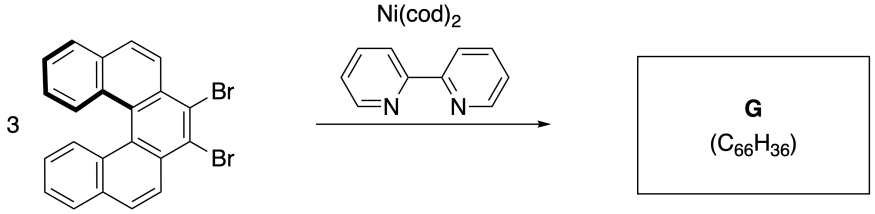
**E**




(1, 2, 3) = (*P*, *P*, *P*)

**A.3** 1,2-dibromibentseenin nikkelivälitteinen trimerisaatio tuottaa trifenyleeniä. Kun yhdisteen **F** enantiomeerille (*P*)-**F** tehdään sama reaktio, saadaan tuotteena 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*). 7pt

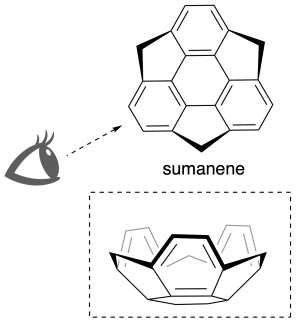


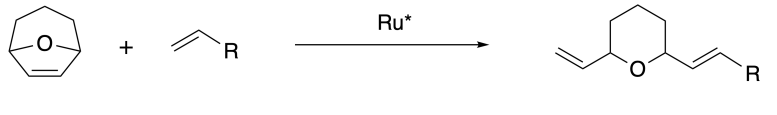

(*P*)-**F**

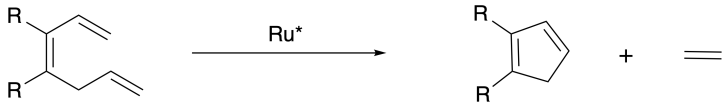
## Osa B

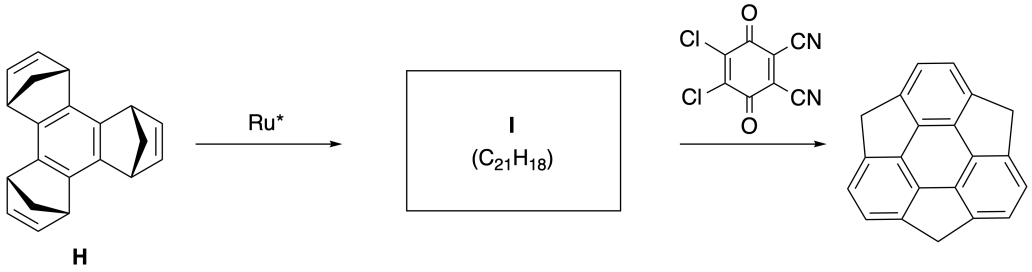
Sumaneeni on kulhon muotoinen hiilivety, joka raportoitiin ensimmäisen kerran Japanissa vuonna 2003. Nimi ”sumaneeni” tulee sanskritin/hindin kielen sanasta ”suman”, joka tarkoittaa auringonkukkaa. Sumaneenin synteesi onnistuu reaktiosarjalla, joka koostuu renkaan avaavasta ja renkaan sulkevasta metateesireaktiosta.



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

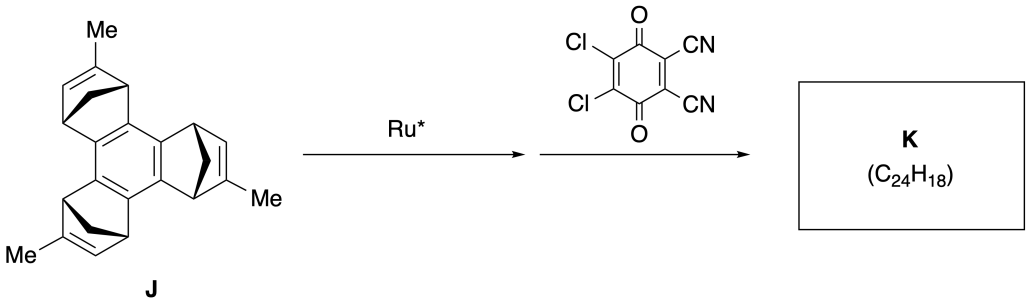



**H**

| | | |
|---|---|---|
| **B.1** | **<u>Piirrä</u>** välituotteen **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** stereokeskukset eivät muutu. **Piirrä** yhdisteen **K** rakenne asianmukainen stereokemia huomioiden. | 4pt |

# 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)

**A.3** (7 pt)

## Osa B

**B.1** (3 pt)

**B.2** (4 pt)

**FIN-4 C-9 C**
Henri Kärpijoki

# IChO
# Problem 9
## Cover sheet

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

# Q9-1

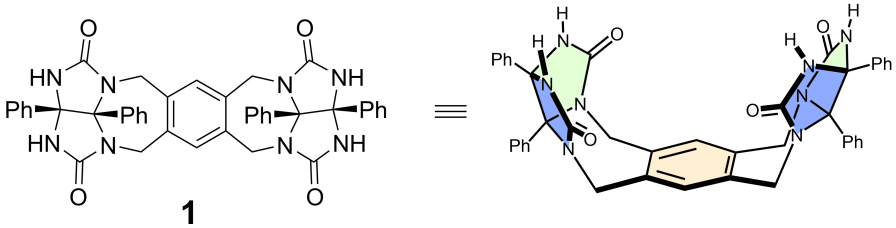
Finnish (Finland)

## Mitä kapseli haluaa ja vieroksuu

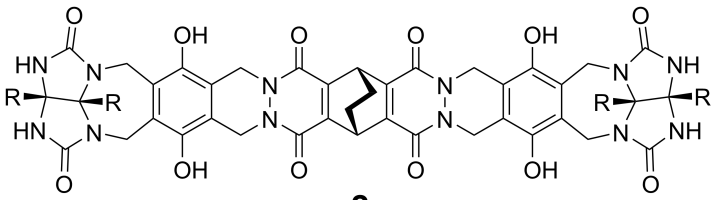
| 10 % kokonaispisteistä | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Tehtävä | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | A.5 | **Yhteensä** |
| Pisteet | 13 | 2 | 2 | 3 | 3 | **23** |
| Tulos | | | | | | |

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

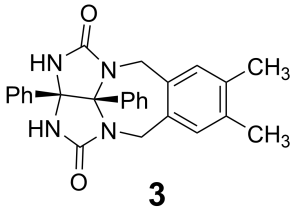
Tähän ajatteluun pohjautuen yhdisteet **1** ja **2** syntetisoitiin erikokoisiksi U:n muotoisiksi molekyyleiksi. Yhdiste **3** valmistettiin vertailuksi yhdisteelle **1**, ja näiden yhdisteiden kapseloimiskäyttäytymistä tutkittiin.



**1**



**2**

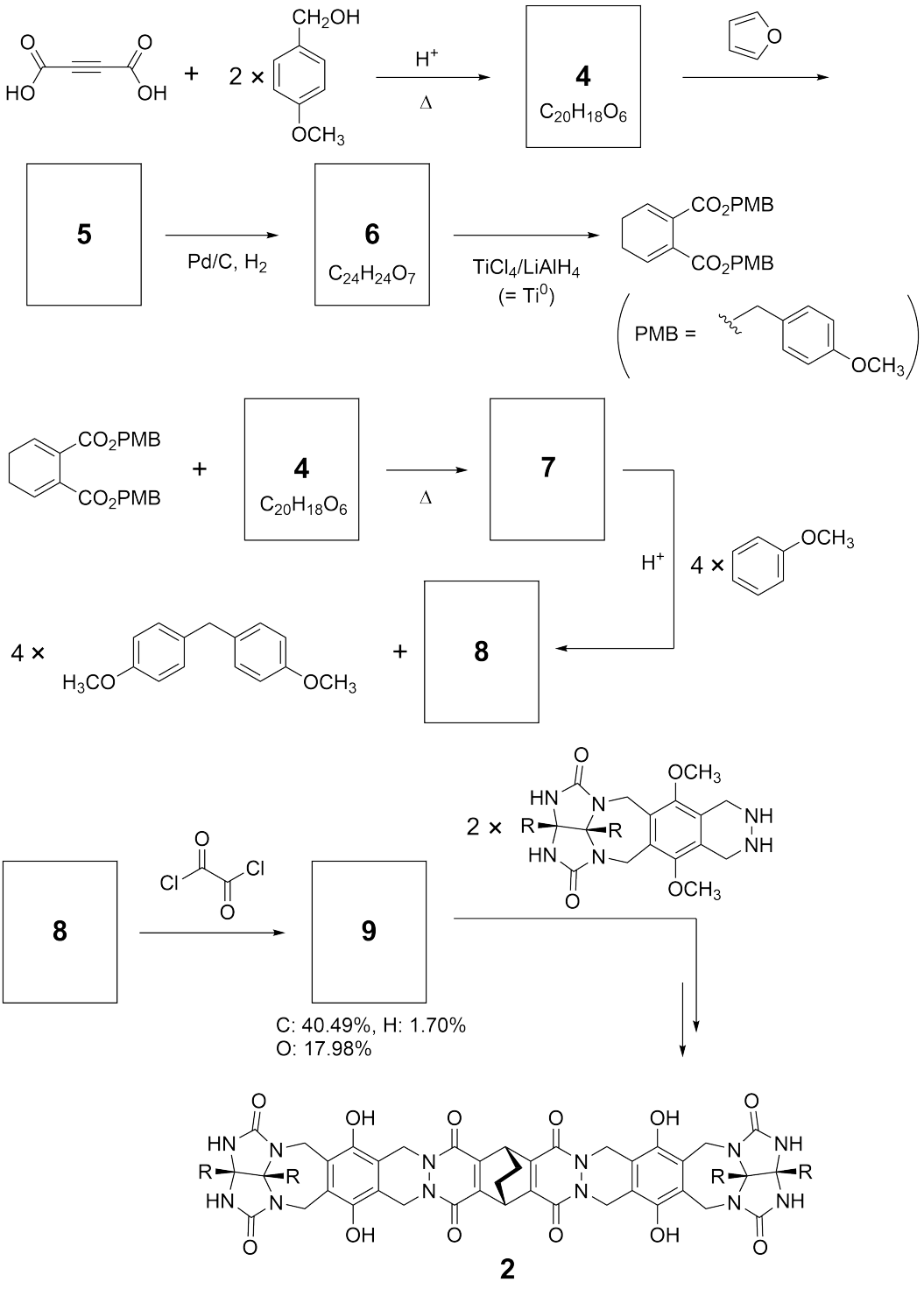


**3**

# Q9-2

Finnish (Finland)

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 substituenttina lyhennettä ”PMB” sen sijaan, että piirtäisit kokonaisuudessaan *p*-metoksibentsyyliryhmän, joka on esitetty yllä olevassa kaaviossa. | 13pt |

Yhdisteen **1** massaspektrissä havaittiin selkeästi ionipiikki, joka vastasi sen dimeeriä ($\mathbf{1}_2$), kun taas $\mathbf{3}_2$:n ionipiikkiä ei havaittu yhdisteen **3** massaspektrissä. $\mathbf{1}_2$:n liuoksen $^1$H-NMR-spektrissä kaikkien yhdisteestä **1** peräisin olevien NH-protonien havaittiin olevan kemiallisesti samanlaisia, ja niiden kemiallinen siirtymä 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 ($\mathbf{1}_2$). | 2pt |

Yhdisteen **1** dimeerisen kapselin ($\mathbf{1}_2$) sisällä on tila, jonne sopiva pieni molekyyli Z voidaan kapseloida. Tätä ilmiötä on kuvattu seuraavalla yhtälöllä:

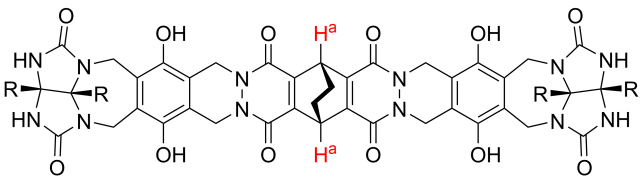
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

Tasapainovakio Z:n kapseloitumiseen $\mathbf{1}_2$:n sisälle on määritelty alla:

$$K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{Z}@\mathbf{1}_2]}{[\mathrm{Z}][\mathbf{1}_2]} \tag{2}$$

Molekyylin kapseloitumista voidaan seurata NMR-spektroskopialla. Esimerkiksi $\mathbf{1}_2$ $C_6D_6$:ssa tuotti eri signaalit $^1$H-NMR-spektriin ennen ja jälkeen $CH_4$:n lisäyksen.

Myös yhdiste **2** muodostaa jäykän ja suuremman dimeerisen kapselin ($\mathbf{2}_2$). Dimeerin $\mathbf{2}_2$ $^1$H-NMR-spektri mitattiin $C_6D_6$:ssa, $C_6D_5F$:ssa, ja $C_6D_6$/$C_6D_5F$-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. Oleta, että kapselin sisus on aina täyttynyt suurimmalla mahdollisella liuotinmolekyylien määrällä, ja että jokainen NMR-signaali vastaa tiettyä täyttyneen kapselin lajia.




**2**

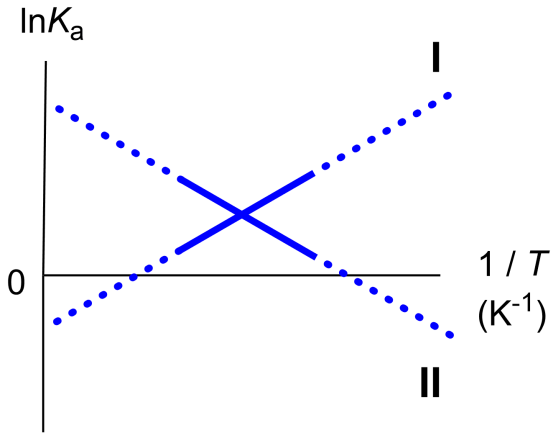
| Liuotin | $H^a$:n $\delta$ (ppm) |
|---|---|
| $C_6D_6$ | 4,60 |
| $C_6D_5F$ | 4,71 |
| $C_6D_6$ / $C_6D_5F$ | 4,60; 4,71; 4,82 |

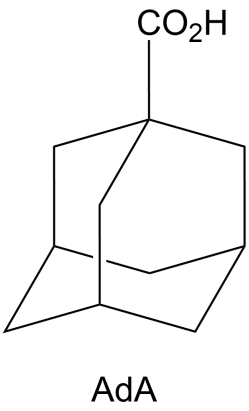
**A.4** **<u>Määritä</u>** dimeeriin $\mathbf{2}_2$kapseloituneiden $C_6D_6$- ja $C_6D_5F$-molekyylien lukumäärä, mistä kukin $H^a$-signaali aiheutuu. 3pt

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

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

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




Yhtään $C_6D_6$-molekyyliä ei ole kapseloituneena $\mathbf{1}_2$:ssa. Suorassa **II** entropiamuutos ($\Delta S$) on ( 1 ) ja entalpiamuutos ($\Delta H$) 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** **<u>Valitse</u>** oikea vaihtoehto kuhunkin tekstin aukkoon ( 1 )–( 5 ) vaihtoehtojen A ja B väliltä. 3pt

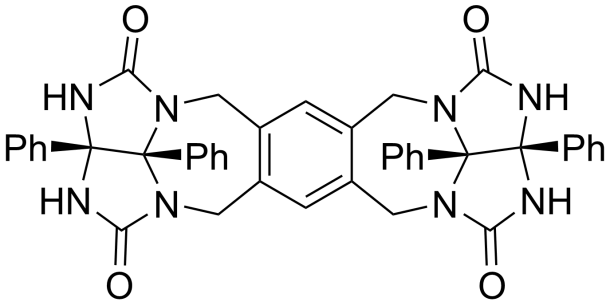
| | A | B |
|---|---|---|
| (1) | positiivinen | negatiivinen |
| (2) | positiivinen | negatiivinen |
| (3) | $\Delta S$ | $\Delta H$ |
| (4) | $\mathbf{1}_2$ ja $CH_4$ | $\mathbf{2}_2$ ja AdA |
| (5) | $\mathbf{1}_2$ ja $CH_4$ | $\mathbf{2}_2$ ja AdA |

# 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)

| $H^a$:n $\delta$ (ppm) | $C_6D_6$:n lukumäärä | $C_6D_5F$:n lukumäärä |
|---|---|---|
| 4,60 ppm | | |
| 4,71 ppm | | |
| 4,82 ppm | | |

**A.5** (3 pt)

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

(4) : (5) :