

POL-3 C-0 C-1

**POL-3 C-0 C**  
Michal Lipiec

**IChO**  
**General instructions**  
**Cover sheet**

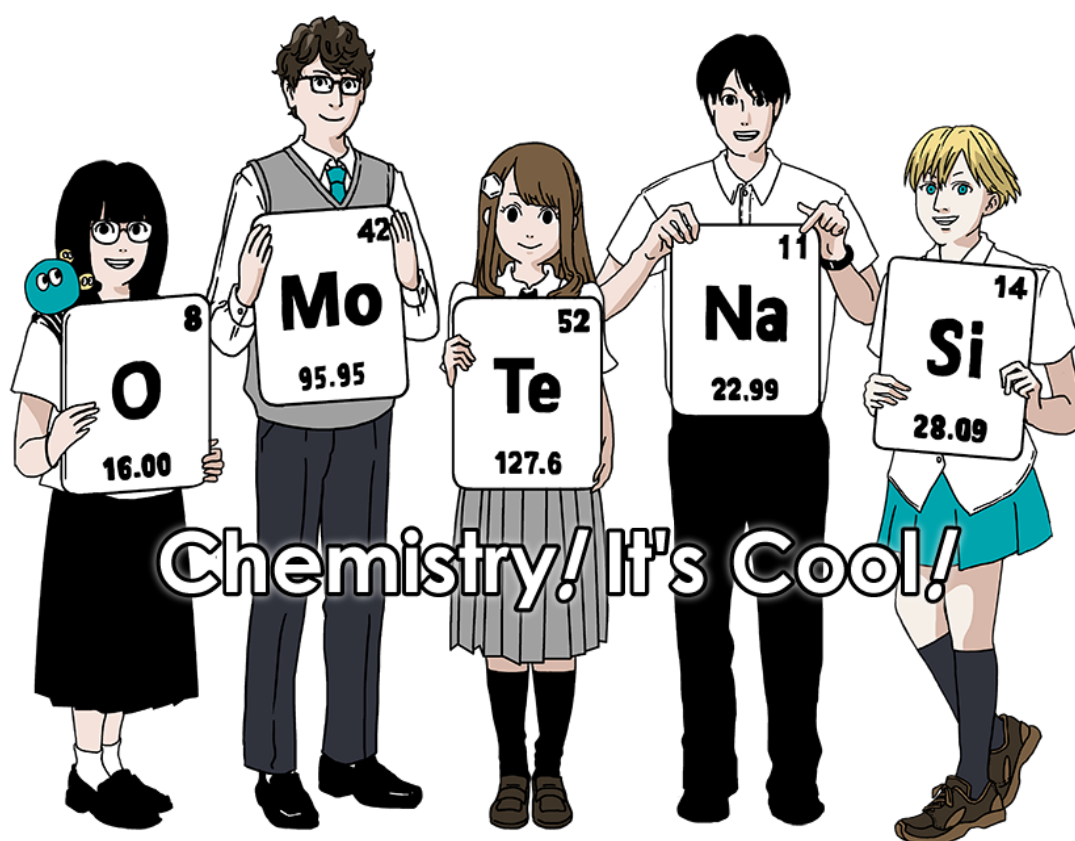
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

International Chemistry Olympiad 2021 Japan

53rd IChO2021 Japan

25th July - 2nd August, 2021

<https://www.icho2021.org>





POL-3 C-0 G-2

# G0-2

English (Official)

## 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

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

## 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	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
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, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ 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 $\Delta U$ 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 $\Delta S$	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ , where $q_{\text{rev}}$ 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, $E^\circ$ 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.

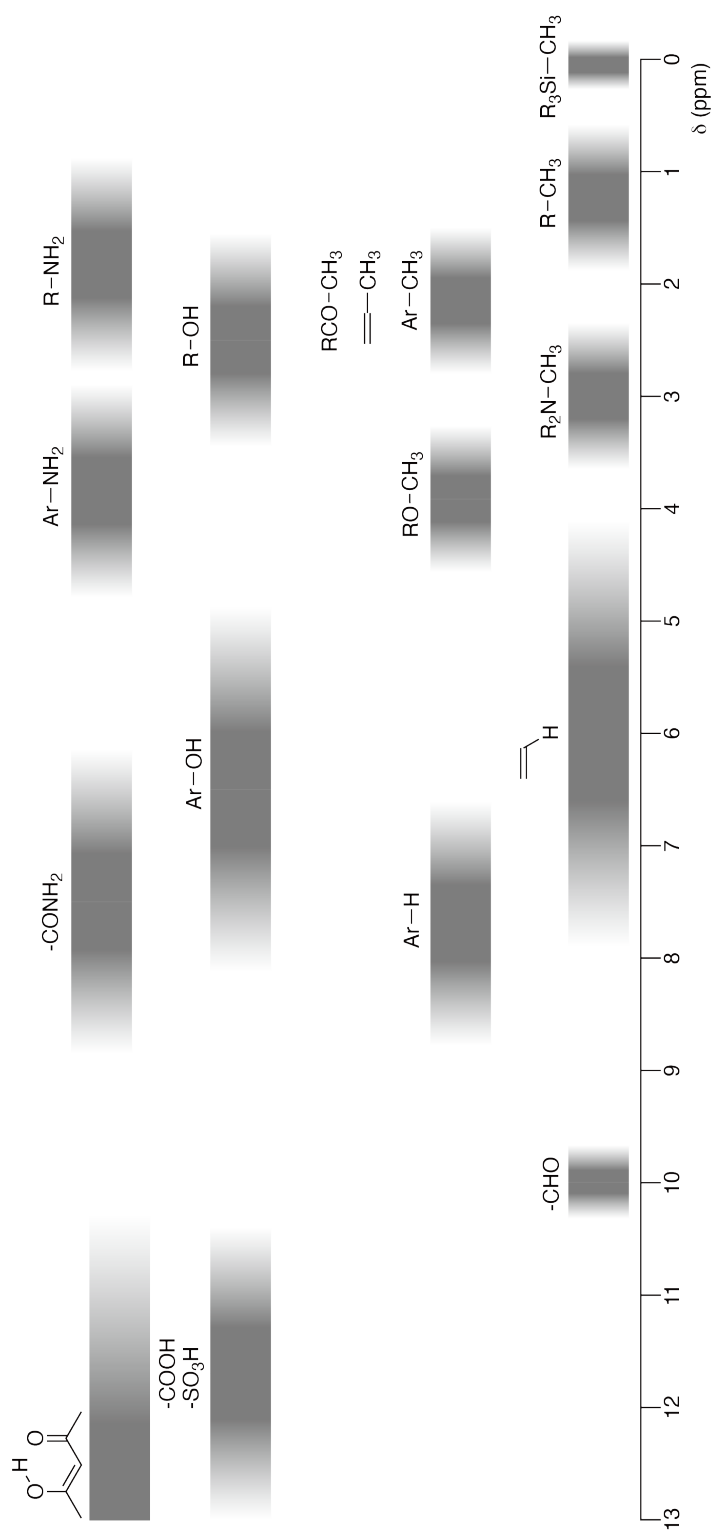
Heat change $\Delta q$	$\Delta q = nc_m \Delta T$ , where $c_m$ is the temperature-independent molar heat capacity.
Nernst equation for redox reaction	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ , where $C_{\text{ox}}$ is the concentration of oxidized substance, $C_{\text{red}}$ 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, $\varepsilon$ 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 $\nu$ is the frequency, $\lambda$ 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																	2 He Helium 4.003
3 Li Lithium 6.968	4 Be Beryllium 9.012															9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306															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]
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]	

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

**<sup>1</sup>H NMR Chemical Shifts**



$\Delta\delta$  for one alkyl group-substitution: *ca.* +0.4 ppm

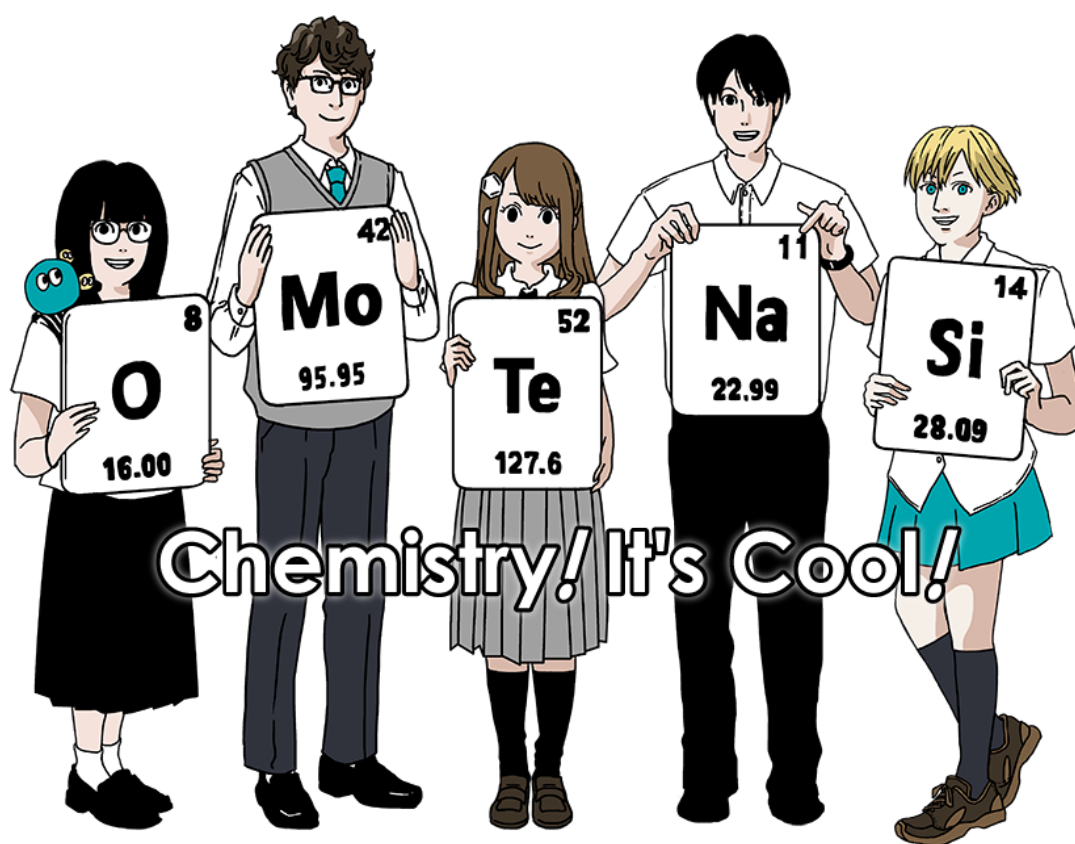


Międzynarodowa Olimpiada Chemiczna 2021 Japonia

53. IChO2021 Japonia

25 lipca – 2 sierpnia 2021

<https://www.icho2021.org>



## Ogólne zasady udziału w zawodach

- Do zapisywania rozwiązań możesz używać wyłącznie pióra/długopisu.
- Twój kalkulator **nie** może być programowalny.
- Zawody polegają na rozwiązywaniu **9 zadań**.
- Możesz rozwiązywać poszczególne zadania w dowolnej kolejności.
- Czas rozwiązywania wszystkich zadań to **5 godzin**.
- Możesz **rozpocząć** pracę dopiero po wydaniu polecenia **START**.
- Wszystkie wyniki muszą być wpisywane piórem/długopisem w odpowiednie pola w **arkuszach odpowiedzi**. Jeśli potrzebujesz przestrzeni na brudnopis, użyj w tym celu odwrotnych stron arkuszy z tekstami zadań. Pamiętaj, że rozwiązania podane poza polami odpowiedzi nie będą oceniane.
- Jeśli jest to potrzebne, w odpowiednich okienkach zapisuj przebieg obliczeń. W takich przypadkach maksymalna liczba punktów będzie przyznawana za prawidłowe odpowiedzi tylko wtedy, gdy pokazany zostanie także sposób rozumowania.
- Osoba nadzorująca zawody poinformuje o zbliżającym się zakończeniu pracy (następującym po wydaniu polecenia **STOP**) z **30-minutowym** wyprzedzeniem.
- **Musisz natychmiast zakończyć** pracę po wydaniu polecenia **STOP**. Niezastosowanie się do tego polecenia spowoduje wystawienia zera punktów za całą pracę.
- Oficjalna wersja anglojęzyczna zadań jest dostępna na życzenie, 'wyłącznie w celu wyjaśnienia wątpliwości.
- Nie możesz opuścić swojego miejsca pracy bez pozwolenia. Jeśli potrzebujesz jakiegokolwiek pomocy (awaria kalkulatora, wyjście do toalety itp.), podnieś rękę i czekaj, aż podejdzie do Ciebie osoba nadzorująca zawody.

**POWODZENIA!**

## Zadania i punktacja

	Tytuł	Całkowita ocena	Procent
1	Wodór na powierzchni metalu	24	11
2	Izotopowa kapsuła czasu	35	11
3	Prawo Lamberta-Beera?	22	8
4	Reakcje redoks cynku	32	11
5	Tajemniczy krzem	60	12
6	Chemia związków metali przejściowych w fazie stałej	45	13
7	Zabawa z niebenzenowymi związkami aromatycznymi	36	13
8	Dynamiczne cząsteczki organiczne i ich chiralność	26	11
9	Blaski i cienie kapsulek	23	10
	<b>Total</b>	<b>100</b>	



POL-3 C-0 G-3

**G0-3**  
Polish (Poland)

---

## Stałe fizyczne i równania

### Stałe

Prędkość światła w próżni	$c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Stała Plancka	$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Ładunek elementarny	$e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masa elektronu	$m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Przenikalność elektryczna próżni	$\epsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$
Stała Avogadra	$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Stała Boltzmanna	$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Stała Faradaya	$F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Stała gazowa	$R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Ujednoczona jednostka masy atomowej	$u = 1 \text{ Da} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Ciśnienie standardowe	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Ciśnienie atmosferyczne	$p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zero stopni Celsjusza	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Angstrom	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
Pikometr	$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$
Elektronowolt	$1 \text{ eV} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ J}$
część na milion	$1 \text{ ppm} = 10^{-6}$
część na miliard	$1 \text{ ppb} = 10^{-9}$
część na bilion	$1 \text{ ppt} = 10^{-12}$
pi	$\pi = 3.141592653589793$
Podstawa logarytmu naturalnego (liczba Eulera)	$e = 2.718281828459045$

## Równania

Równanie stanu gazu doskonałego	$PV = nRT$ , gdzie $P$ jest ciśnieniem, $V$ jest objętością, $n$ jest ilością substancji, $T$ jest absolutną temperaturą gazu doskonałego.
Prawo Coulomba	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ , gdzie $F$ jest siłą elektrostatyczną, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ N m}^2 \text{ C}^{-2})$ jest stałą Coulomba, $q_1$ i $q_2$ są wartościami ładunków, $r$ jest odległością między ładunkami.
Pierwsza zasada termodynamiki	$\Delta U = q + w$ , gdzie $\Delta U$ jest zmianą energii wewnętrznej, $q$ jest dostarczonym ciepłem, $w$ jest wykonaną pracą.
Entalpia $H$	$H = U + PV$
Entropia według Boltzmanna	$S = k_B \ln W$ , gdzie $W$ jest liczbą mikrostanów.
Zmiana entropii $\Delta S$	$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$ , gdzie $q_{\text{rev}}$ jest ciepłem procesu odwracalnego.
Energia swobodna Gibbsa (entalpia swobodna) $G$	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$ , gdzie $K$ jest stałą równowagi, $z$ jest liczbą elektronów, $E^\circ$ jest standardowym potencjałem elektrody.
Iloraz reakcji $Q$	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ Dla reakcji $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ , gdzie $[A]$ jest stężeniem A.

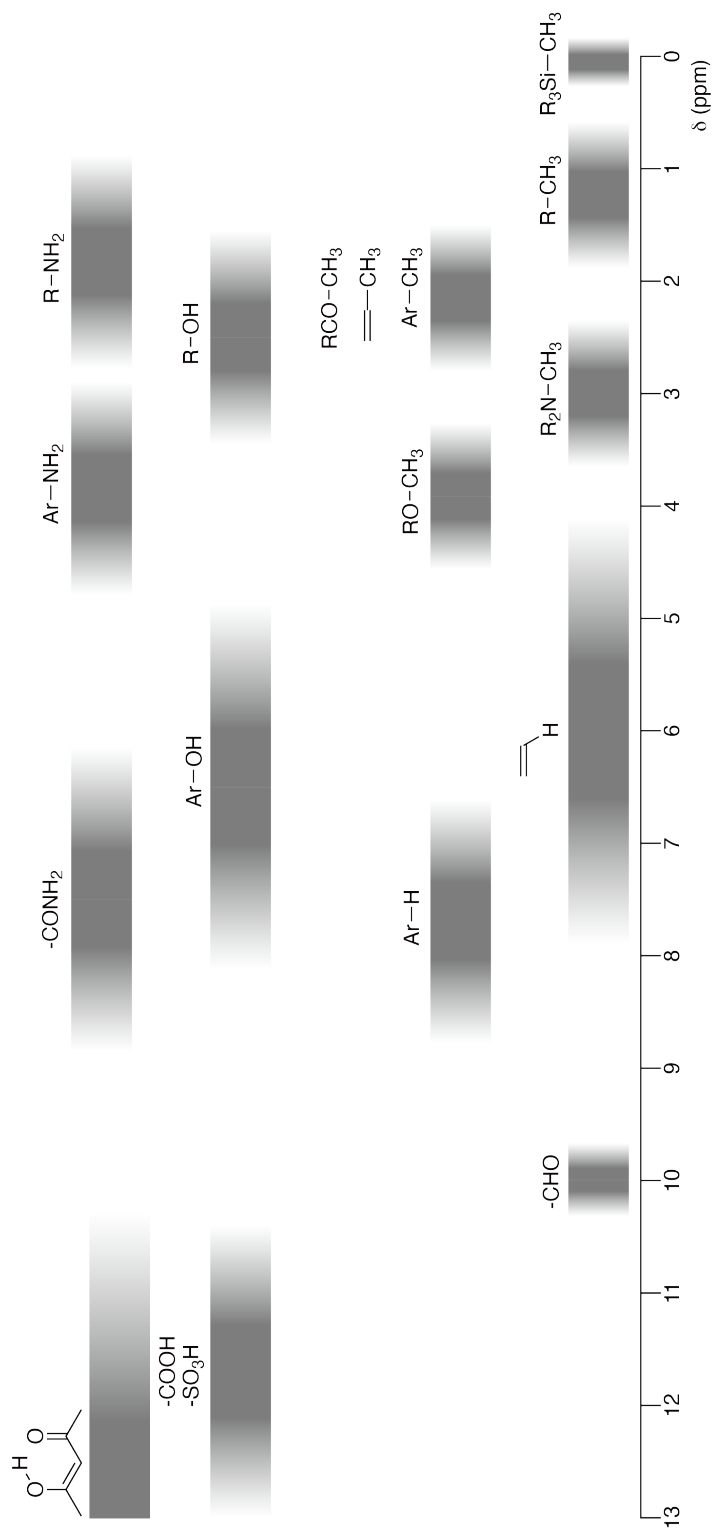
Wymiana ciepła $\Delta q$	$\Delta q = nc_m \Delta T$ , gdzie $c_m$ jest niezależną od temperatury molową pojemnością cieplną.
Równanie Nernsta dla reakcji redoks	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ , gdzie $C_{\text{ox}}$ jest stężeniem utlenionej formy substancji, $C_{\text{red}}$ jest stężeniem zredukowanej formy substancji.
Równanie Arrheniusa	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ , gdzie $k$ jest stałą szybkości, $A$ jest czynnikiem przedwykładniczym, $E_a$ jest energią aktywacji. $\exp(x) = e^x$
Równanie Lamberta-Beera	$A = \varepsilon lc$ , gdzie $A$ jest absorbancją, $\varepsilon$ jest molowym współczynnikiem absorpcji, $l$ jest długością drogi optycznej, $c$ jest stężeniem roztworu.
Równanie Hendersona-Hasselbalcha	Dla równowagi: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ , charakteryzującej się stałą równowagi $K_a$ , $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Energia fotonu	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ , gdzie $\nu$ jest częstością, $\lambda$ jest długością fali świetlnej.
Suma szeregu geometrycznego	Jeśli $x \neq 1$ , $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Uprozczone równanie, które można zastosować do rozwiązywania zadań	Jeśli $x \ll 1$ , $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$

## Układ Okresowy

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	1	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	4	3	4															9	10
		Li Lithium 6.968	Be Beryllium 9.012															8	9
11	12	11	12															17	18
		Na Sodium 22.990	Mg Magnesium 24.306															16	17
19	20	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
		K Potassium 39.098	Ca Calcium 40.078	Sc Scandium 44.956	Ti Titanium 47.867	V Vanadium 50.942	Cr Chromium 51.996	Mn Manganese 54.938	Fe Iron 55.845	Co Cobalt 58.933	Ni Nickel 58.693	Cu Copper 63.546	Zn Zinc 65.38	Ga Gallium 69.723	Ge Germanium 72.630	As Arsenic 74.922	Se Selenium 78.971	Br Bromine 79.904	Kr Krypton 83.798
37	38	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
		Rb Rubidium 85.468	Sr Strontium 87.62	Y Yttrium 88.906	Zr Zirconium 91.224	Nb Niobium 92.906	Mo Molybdenum 95.95	Tc Technetium [99]	Ru Ruthenium 101.07	Rh Rhodium 102.906	Pd Palladium 106.42	Ag Silver 107.868	Cd Cadmium 112.414	In Indium 114.818	Sn Tin 118.710	Sb Antimony 121.760	Te Tellurium 127.60	I Iodine 126.904	Xe Xenon 131.293
55	56	55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
		Cs Caesium 132.905	Ba Barium 137.327	La-Lu Lanthanoids	Hf Hafnium 178.49	Ta Tantalum 180.948	W Tungsten 183.84	Re Rhenium 186.207	Os Osmium 190.23	Ir Iridium 192.217	Pt Platinum 195.084	Au Gold 196.967	Hg Mercury 200.592	Pb Lead 207.2	Bi Bismuth 208.98	Po Polonium [210]	At Astatine [210]	Rn Radon [222]	Rn Radon [222]
87	88	87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
		Fr Francium [223]	Ra Radium [226]	Ac-Lr Actinoids	Rf Rutherfordium [267]	Db Dubnium [268]	Sg Seaborgium [271]	Bh Bohrium [272]	Hs Hassium [277]	Mt Meitnerium [276]	Ds Darmstadtium [281]	Rg Roentgenium [280]	Cn Copernicium [285]	Nh Nihonium [288]	Fl Flerovium [289]	Mc Moscovium [289]	Lv Livermorium [293]	Ts Tennessine [293]	Og Oganesson [294]
57-71	89-103	57-71	89-103	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
La-Lu Lanthanoids	Ac-Lr Actinoids	La Lanthanum 138.905	Ce Cerium 140.116	Pr Praseodymium 140.908	Nd Neodymium 144.242	Pm Promethium [145]	Sm Samarium 150.36	Eu Europium 151.964	Gd Gadolinium 157.25	Tb Terbium 158.925	Dy Dysprosium 162.500	Ho Holmium 164.930	Er Erbium 167.259	Tm Thulium 168.934	Yb Ytterbium 173.045	Lu Lutetium 174.967			
		89-103	89-103	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	
		Ac-Lr Actinoids	Th Thorium 232.038	Pa Protactinium 231.036	U Uranium 238.029	Np Neptunium [237]	Pu Plutonium [239]	Am Americium [243]	Cm Curium [247]	Bk Berkelium [247]	Cf Californium [252]	Es Einsteinium [252]	Fm Fermium [257]	Md Mendelevium [258]	No Nobelium [259]	Lr Lawrencium [262]			

Key:  
 113  
 Nh  
 Symbol  
 atomic number  
 name  
 atomic weight (in parenthesis for the radioactive element)

**<sup>1</sup>H NMR Przesunięcia chemiczne**







POL-3 C-0 G-9

**G0-9**  
Polish (Poland)

---

$\Delta\delta$  dla podstawienia jednej grupy alkilowej: *ca.* +0.4 ppm

POL-3 C-1 C-1

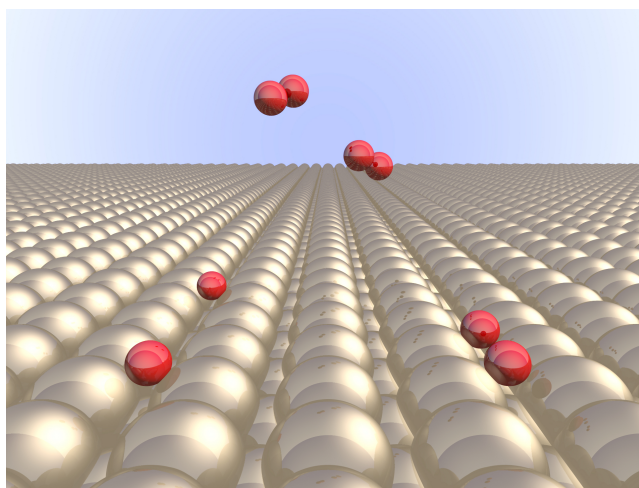
**POL-3 C-1 C**  
Michal Lipiec

**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	<b>24</b>
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,  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$ , where the gaseous and adsorbed states of hydrogen are represented as (g) and (ad), respectively. Hydrogen molecules ( $\text{H}_2$ ) that reach the metal surface (M) dissociate at the surface and are adsorbed as H atoms (Fig. 1). Here, the potential energy of  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$ . The solid line spacing is  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , the dashed line spacing is  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ , and the spacing between solid and dashed lines is  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . The zero-point vibration energy is ignored.

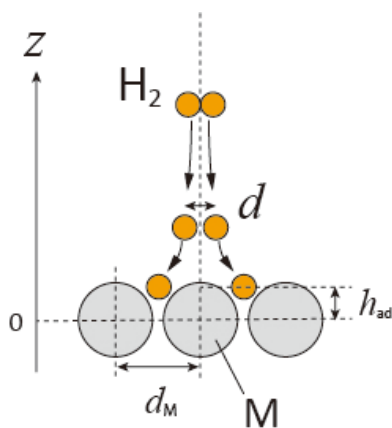


Fig.1 Definition of variables. Drawing is not in scale.

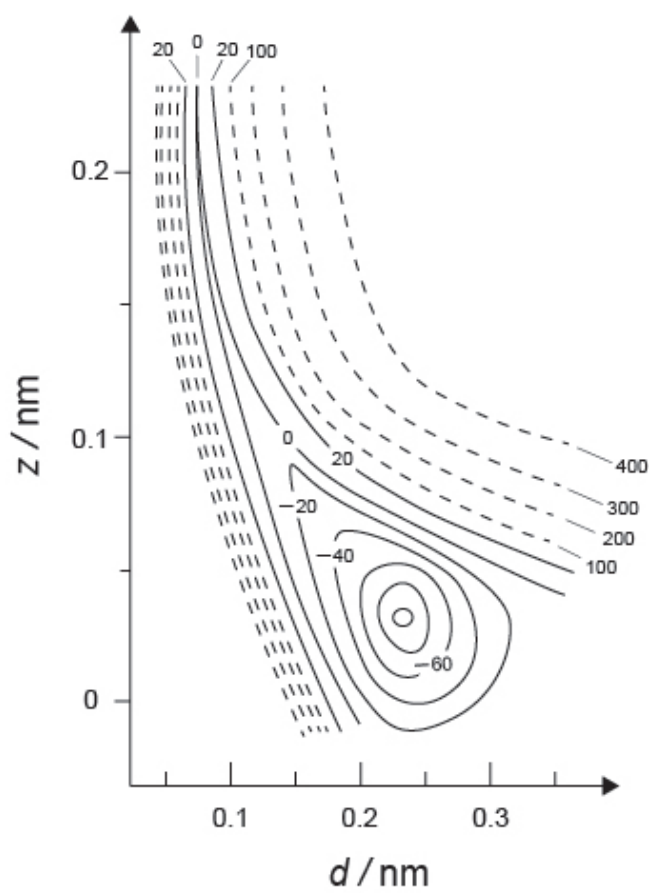


Fig.2

- 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  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2$  to gaseous H  
[ $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g})$ ]  
(ii) the energy released during the adsorption of a gaseous  $\text{H}_2$  [ $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$ ]

A. 20  $\text{kJ mol}^{-1}$    B. 40  $\text{kJ mol}^{-1}$    C. 60  $\text{kJ mol}^{-1}$    D. 100  $\text{kJ mol}^{-1}$   
E. 150  $\text{kJ mol}^{-1}$    F. 200  $\text{kJ mol}^{-1}$    G. 300  $\text{kJ mol}^{-1}$    H. 400  $\text{kJ mol}^{-1}$

## 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  $P_{\text{H}_2}$  is the pressure of  $\text{H}_2$ . Among the sites available on the surface,  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) 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  $\theta$  remains constant.

**B.1**  $r_3$  can be expressed as:

5pt

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

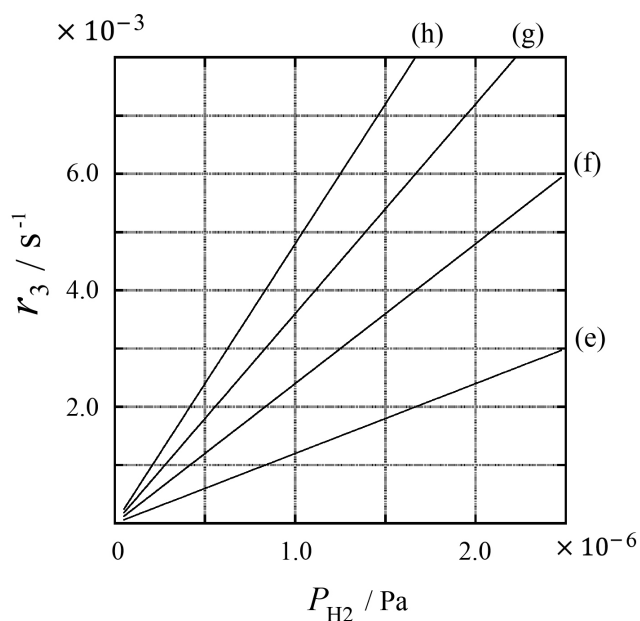
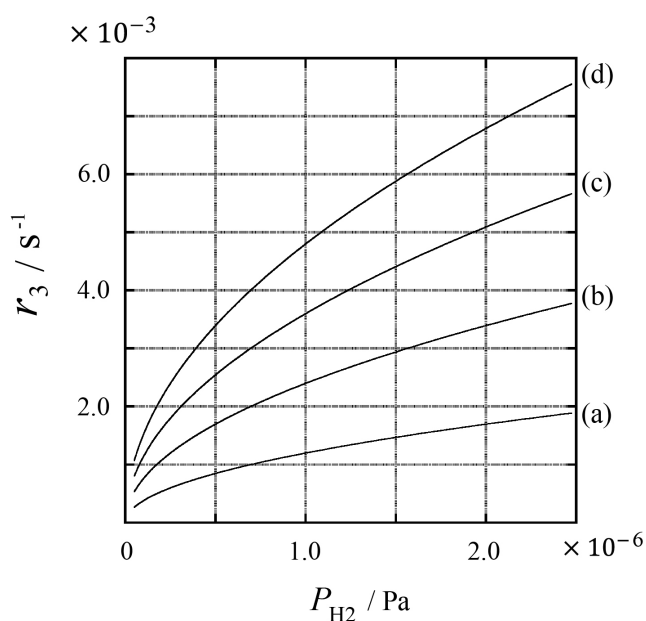
**Express**  $C$  using  $k_1$  and  $k_2$ .

A metal sample with a surface area of  $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  was placed in a container ( $V = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) with  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ ). 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,  $P_{\text{H}_2}$  decreased at a constant rate of  $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ . Assume that  $\text{H}_2$  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

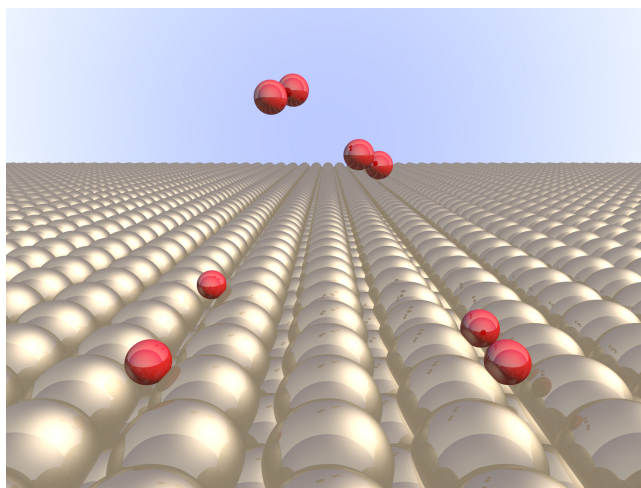
**B.3** At  $T = 400 \text{ K}$ ,  $C$  equals  $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$ . Calculate the value of  $k_3$  at 400 K. If you did not obtain the answer to **B.2**, use  $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ . 3pt

**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  $P_{\text{H}_2}$  at this temperature, select the correct plot from (a)–(h). 3pt



## Wodór na powierzchni metalu

11 % całk. liczby punktów							
Pytanie	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Suma
Liczba punktów	6	4	5	3	3	3	<b>24</b>
Wynik							

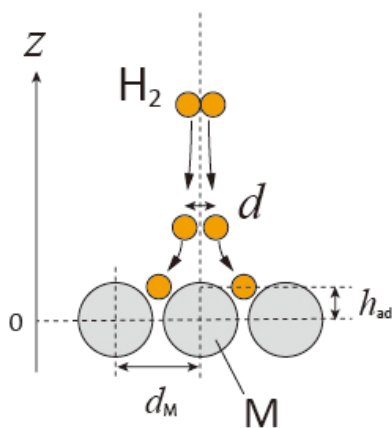


Oczekuje się, że wodór będzie w przyszłości źródłem energii, niezależniącym nas od paliw kopalnych. W zadaniu tym rozważymy proces magazynowania wodoru w metalu, który jest powiązany ze zjawiskami transportu wodoru i technologią jego przechowywania.

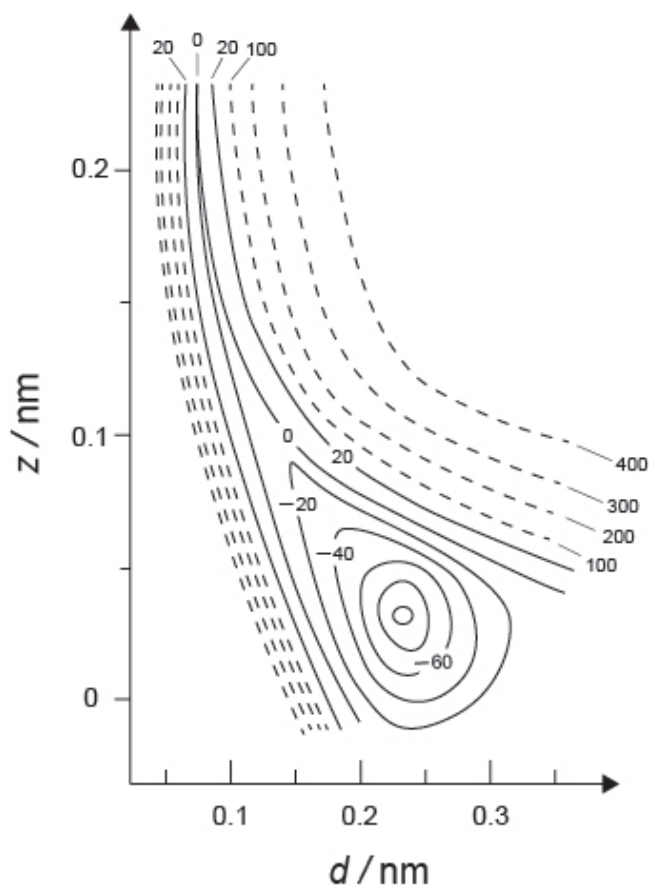
### Część A

Jako że wodór jest absorbowany do wnętrza fazy metalu poprzez jego powierzchnię, najpierw rozważymy proces adsorpcji wodoru na powierzchni metalicznej,  $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$ , gdzie stany: gazowy i zaadsorbowany oznaczone są, odpowiednio, przez (g) i (ad). Cząsteczki wodoru ( $\text{H}_2$ ), które osiągną powierzchnię metalu (M) dysocjują na jego powierzchni i ulegają adsorpcji jako atomy H (Rys. 1). Energia potencjalna  $\text{H}_2$  przedstawiona jest jako funkcja dwóch zmiennych: odległości międzyatomowej  $d$ , oraz wysokości odniesionej do położenia powierzchniowych atomów metalu,  $z$ . Przyjmuje się, że oś wzdłuż dwóch atomów H jest równoległa do powierzchni oraz że środek ciężkości przypada zawsze na pionowej kropkowanej linii na rys. 1. Rys. 2 pokazuje konturowy wykres energii potencjalnej dla procesu dysocjacji na powierzchni. Wartości liczbowe odpowiadają energii potencjalnej w jednostkach  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Odległość między liniami ciągłymi odpowiada  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ , między liniami przerywanymi:  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$ , natomiast odległość między ciągłymi i przerywanymi liniami odpowiada  $80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Zerowa energia oscylacji jest zaniedbywana.





Rys. 1. Definicje zmiennych. Nie jest zachowana skala odległości



Rys. 2

**A.1** Dla każdego ze sformułowań (i)–(iii), **wybierz** odpowiednią, najbliższą wartość z podanych w punktach A–G. 6pt

- (i) Odległość międzyatomowa dla gazowej cząsteczki  $H_2$
- (ii) Odległość międzyatomowa między atomami metalu ( $d_M$  na Rys. 1)
- (iii) Odległość zaadsorbowanych atomów H od powierzchni ( $h_{ad}$  na Rys. 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** Dla każdego z następujących sformułowań (i)–(ii), **wybierz** najbliższą wartość z podanych w punktach A–H. 4pt

- (i) energia potrzebna do dysocjacji gazowego  $H_2$  do gazowego H  
[ $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$ ]
- (ii) energia uwalniania w trakcie adsorpcji gazowego  $H_2$  [ $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$ ]

A. 20 kJ mol<sup>-1</sup>   B. 40 kJ mol<sup>-1</sup>   C. 60 kJ mol<sup>-1</sup>   D. 100 kJ mol<sup>-1</sup>  
E. 150 kJ mol<sup>-1</sup>   F. 200 kJ mol<sup>-1</sup>   G. 300 kJ mol<sup>-1</sup>   H. 400 kJ mol<sup>-1</sup>

## Część B

Zaadsorbowane atomy wodoru albo ulegają wtedy absorpcji do wnętrza metalu, albo rekombinują i desorbują się na powrót do fazy gazowej, jak pokazują to reakcje (1a) i (1b). H(ad) oznacza atom wodoru zaadsorbowany we wnętrzu metalu.



Szybkości reakcji wyrażone dla miejsca na powierzchni, dla adsorpcji, desorpcji i absorpcji oznaczone są, odpowiednio, jako  $r_1[\text{s}^{-1}]$ ,  $r_2[\text{s}^{-1}]$  oraz  $r_3[\text{s}^{-1}]$ . Opisują je następujące wyrażenia:

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

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

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

gdzie  $k_1[\text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}]$ ,  $k_2[\text{s}^{-1}]$  oraz  $k_3[\text{s}^{-1}]$  oznaczają stałe szybkości reakcji, natomiast  $P_{\text{H}_2}$  jest ciśnieniem  $\text{H}_2$ . Wśród dostępnych miejsc na powierzchni,  $\theta$  ( $0 \leq \theta \leq 1$ ) oznacza ich ułamek zajęty przez atomy H. Przyjmuje się, że adsorpcja i desorpcja są procesami szybkimi w porównaniu z absorpcją ( $r_1, r_2 \gg r_3$ ) oraz że  $\theta$  pozostaje stałe.

**B.1**  $r_3$  można wyrazić następującą zależnością:

5pt

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

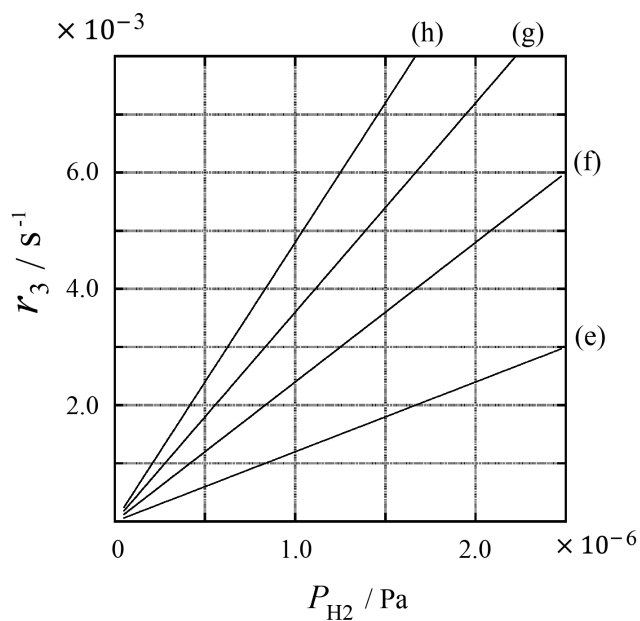
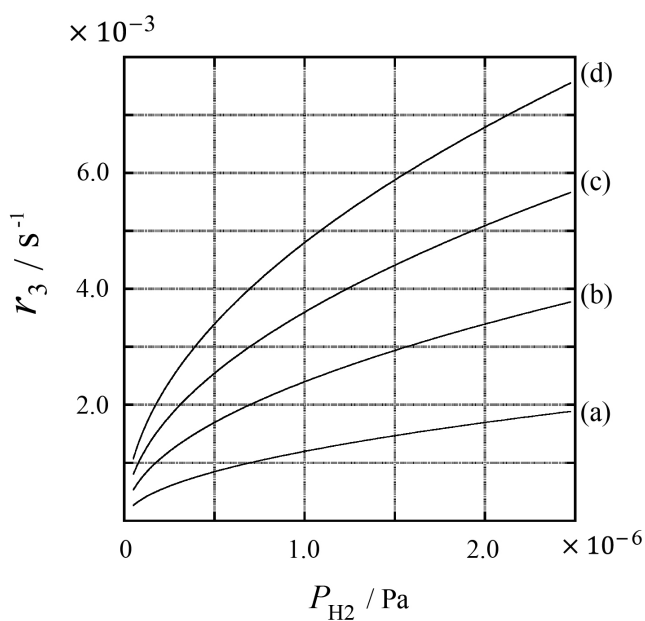
**Wyraź**  $C$  poprzez  $k_1$  i  $k_2$ .

Próbkę metalu o polu powierzchni  $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  umieszczono w zbiorniku ( $1\text{L} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ) zawierającym  $\text{H}_2$  ( $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ ). Gęstość miejsc adsorpcyjnych dla atomowego wodoru na powierzchni wynosiła  $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2}$ . Temperaturę powierzchni utrzymywano na wartości  $T = 400 \text{ K}$ . W miarę przebiegu reakcji (1)  $P_{\text{H}_2}$  obniżało się ze stałą szybkością  $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1}$ . Przyjmij, że  $\text{H}_2$  jest gazem doskonałym oraz że objętość próbki metalu jest zaniedbywalna.

**B.2** **Oblicz** ilość atomów H (w molach), zaabsorbowanych na jednostkę powierzchni, 3pt  
 w jednostce czasu,  $A$  [ $\text{mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ].

**B.3** Dla  $T = 400 \text{ K}$ ,  $C$  wynosi  $1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}$ . **Oblicz** wartość  $k_3$  dla  $400 \text{ K}$ . Jeśli nie 3pt  
 wykonałeś obliczeń w punkcie **B.2.**, przyjmij  $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$ .

**B.4** Dla innej  $T$  dane są:  $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1}$  oraz  $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Dla tej tempera- 3pt  
 tury, **wybij** właściwy wykres z zależności (a)-(h)  $r_3$  od  $P_{\text{H}_2}$





POL-3 C-1 A-1

**A1-1**  
Polish (Poland)

## Wodór na powierzchni metalu

### Część A

**A.1** (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

**A.2** (4 pt)

(i)	(ii)



POL-3 C-1 A-2

**A1-2**  
Polish (Poland)

**Część B**

**B.1** (5 pt)

$C =$  \_\_\_\_\_

**B.2** (3 pt)

$A =$  \_\_\_\_\_  $\text{mol s}^{-1} \text{m}^{-2}$



POL-3 C-1 A-3

**A1-3**  
Polish (Poland)

**B.3** (3 pt)

$k_3 =$  \_\_\_\_\_  $s^{-1}$

**B.4** (3 pt)

\_\_\_\_\_

POL-3 C-2 C-1

**POL-3 C-2 C**  
Michal Lipiec

**IChO**  
**Problem 2**  
**Cover sheet**

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



## Isotope Time Capsule

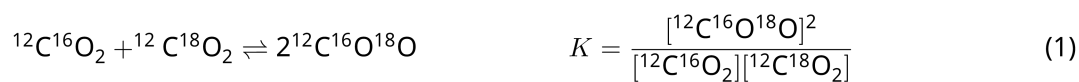
11 % of the total					
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	Total
Points	8	8	10	9	<b>35</b>
Score					



Molecular entities that differ only in isotopic composition, such as  $\text{CH}_4$  and  $\text{CH}_3\text{D}$ , 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,  $W$ :

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

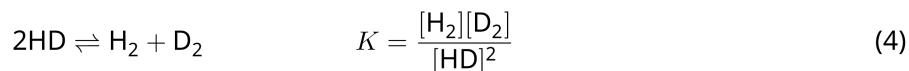
$W = 1$  for  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  and  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ . In contrast,  $W = 2$  for a  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  molecule because the oxygen atoms are distinguishable in this molecule. As the right-hand side of the equilibrium shown in eq. 1 has two  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$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

**A.1** The enthalpy change,  $\Delta H$ , 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  $\Delta H$  converges to a constant value for high temperatures.

The  $\Delta H$  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  $\nu$  [ $\text{s}^{-1}$ ] 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  $\mu$  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  $\text{H}_2$  is at  $4161.0 \text{ cm}^{-1}$  when reported as a wavenumber. 8pt  
**Calculate** the  $\Delta H$  of the following equation at  $T = 0$  K in units of  $\text{J mol}^{-1}$ .



Assume that:

- only the vibrational energy contributes to the  $\Delta H$ .
- the  $k$  values for  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ , and  $\text{D}_2$  are identical.
- the mass of H to be 1 Da and the mass of D to be 2 Da.

The molar ratio of  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ , and  $\text{D}_2$  depends on the temperature in a system in equilibrium. Here,  $\Delta_{\text{D}_2}$  is defined as the change of the molar ratio of  $\text{D}_2$ .

$$\Delta_{\text{D}_2} = \frac{R_{\text{D}_2}}{R_{\text{D}_2}^*} - 1 \quad (9)$$

Here,  $R_{\text{D}_2}$  refers to  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$  in the sample and  $R_{\text{D}_2}^*$  to  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$  at  $T \rightarrow +\infty$ . It should be noted here that the distribution of isotopes becomes random at  $T \rightarrow +\infty$ .

**A.3 Calculate**  $\Delta_{\text{D}_2}$  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  $1.5576 \times 10^{-4}$  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<sub>2</sub> molecules with molecular weights of 44 and 47, which are described as CO<sub>2</sub>[44] and CO<sub>2</sub>[47] below. The quantity  $\Delta_{47}$  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.

	<sup>12</sup> C	<sup>13</sup> C
natural abundance	0.988888	0.011112

	<sup>16</sup> O	<sup>17</sup> O	<sup>18</sup> O
natural abundance	0.997621	0.0003790	0.0020000

The temperature dependence of  $\Delta_{47}$  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  $4.50865 \times 10^{-5}$ . **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 CO<sub>2</sub>[47] for the calculation.

## Izotopowa kapsuła czasu

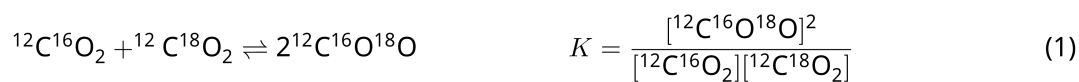
11 % całk. liczby punktów					
Pytanie	A.1	A.2	A.3	A.4	Suma
Liczba punktów	8	8	10	9	<b>35</b>
Wynik					



Cząsteczki różniące się tylko składem izotopowym, takie jak  $\text{CH}_4$  i  $\text{CH}_3\text{D}$ , nazywane są izotopologami. Uważa się, że izotopologi mają takie same właściwości chemiczne. W rzeczywistości istnieją jednak między nimi niewielkie różnice.

Założ, że wszystkie substancje, o których mowa w tym zadaniu, znajdują się w fazie gazowej.

Rozważmy następującą równowagę:



Entropia,  $S$ , rośnie ze wzrostem liczby możliwych stanów mikroskopowych układu,  $W$ :

$$S = k_B \ln W \quad (2)$$

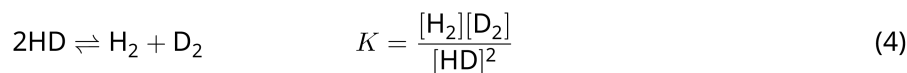
$W = 1$  dla  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$  oraz  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ . Dla odmiany,  $W = 2$  dla cząsteczki  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ , ponieważ atomy tlenu w tej cząsteczce są rozróżnialne. Ze względu na to, że po prawej stronie równania (1) opisującego równowagę występują dwie cząsteczki  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $W = 2^2 = 4$ .

**A.1** Zmiana entalpii układu,  $\Delta H$ , dla procesu opisanego równaniem (3) jest dodatnia, niezależnie od temperatury. 8pt



**Oblicz** wartości stałej równowagi,  $K$ , dla reakcji (3), dla bardzo niskich (w granicy  $T \rightarrow 0$ ) i bardzo wysokich (w granicy  $T \rightarrow +\infty$ ) temperatur. Załóż, że przebieg reakcji nie ulega zmianie w tych temperaturach oraz że  $\Delta H$  zbiega do stałej wartości dla wysokich temperatur.

$\Delta H$  następującego procesu można zrozumieć, rozważając drgania w cząsteczce.



Dla  $T = 0$  K, energia oscylacyjna cząsteczki dwuatomowej o częstości drgań  $\nu$  [ $\text{s}^{-1}$ ] wyraża się zależnością:

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

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

gdzie  $k$  jest stałą siłową,  $\mu$  - masą zredukowaną, wyrażoną poprzez masy dwóch atomów w cząsteczce dwuatomowej,  $m_1$  and  $m_2$ , zgodnie z zależnością:

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

**A.2** Drganie w cząsteczce  $\text{H}_2$ , wyrażone poprzez liczbę falową, charakteryzuje się wartością  $4161.0 \text{ cm}^{-1}$ . **Oblicz** wartość  $\Delta H$  następującego procesu dla  $T = 0$  K w jednostkach  $\text{J mol}^{-1}$ . 8pt



Załącz, że:

- wkład do wartości  $\Delta H$  pochodzi tylko od energii drgań.
- wartości  $k$  dla  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$ , i  $\text{D}_2$  są identyczne.
- masa H wynosi 1 Da, a masa D wynosi 2 Da.

W układzie znajdującym się w stanie równowagi, wzajemne proporcje molowe  $\text{H}_2$ , HD i  $\text{D}_2$  zależą od temperatury. Oznaczmy przez  $\Delta_{\text{D}_2}$  zmianę molowego udziału  $\text{D}_2$ .

$$\Delta_{\text{D}_2} = \frac{R_{\text{D}_2}}{R_{\text{D}_2}^*} - 1 \quad (9)$$

W równaniu tym  $R_{\text{D}_2}$  odpowiada  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$  w próbce, natomiast  $R_{\text{D}_2}^*$  odpowiada  $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$  dla  $T \rightarrow +\infty$ . Należy zwrócić uwagę, że rozkład izotopów staje się losowy dla  $T \rightarrow +\infty$ .

**A.3** **Oblicz**  $\Delta_{\text{D}_2}$  dla naturalnej zawartości D, gdy wymiana izotopowa osiąga stan równowagi w takiej temperaturze, że  $K$  w równaniu 4 wynosi 0.300. Załóż, że naturalne proporcje dla występowania D i H wynoszą, odpowiednio,  $1.5576 \times 10^{-4}$  oraz  $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ . 10pt

W ogólnym przypadku, molowy udział podwójnie podstawionego izotopologu, który zawiera dwa ciężkie atomy izotopowe w jednej cząsteczce, rośnie wraz z obniżającą się temperaturą. Rozważmy molowy udział cząsteczek  $\text{CO}_2$  o masach cząsteczkowych 44 i 47, oznaczonych niżej jako  $\text{CO}_2[44]$  oraz  $\text{CO}_2[47]$ . Wielkość  $\Delta_{47}$  jest zdefiniowana następująco:

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

$R_{47}$  odpowiada  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  w próbce, a  $R_{47}^*$  odpowiada  $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$  dla  $T \rightarrow +\infty$ . Naturalne zawartości atomów węgla i tlenu pokazane są niżej; izotopy, które nie są tu pokazane, należy pominąć.

	$^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C}$
rozpowszechnienie w przyrodzie	0.988888	0.011112

	$^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}$	$^{18}\text{O}$
Rozpowszechnienie w przyrodzie	0.997621	0.0003790	0.0020000

Zależność  $\Delta_{47}$  od temperatury przedstawia się następująco, gdzie  $T$  oznacza temperaturę absolutną w jednostkach K:

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

- A.4** Dla skamieniałego planktonu uzyskanego z dna morskiego Antarktydy wartość  $R_{47}$  wynosi  $4.50865 \times 10^{-5}$ . Na podstawie wartości  $R_{47}$  **oszacuj** temperaturę. Temperatura ta jest interpretowana jako temperatura powietrza w epoce, gdy plankton ten był żywy. W obliczeniach uwzględnij tylko najczęściej występujące izotopologu  $\text{CO}_2[47]$ . 9pt





POL-3 C-2 A-1

**A2-1**  
Polish (Poland)

## Izotopowa kapsuła czasu

**A.1** (8 pt)

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



POL-3 C-2 A-2

**A2-2**  
Polish (Poland)

**A.2** (8 pt)

$\Delta H =$  \_\_\_\_\_  $\text{J mol}^{-1}$



POL-3 C-2 A-3

**A2-3**  
Polish (Poland)

**A.3** (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$  \_\_\_\_\_



POL-3 C-2 A-4

**A2-4**  
Polish (Poland)

**A.4** (9 pt)

$T =$  \_\_\_\_\_ K

POL-3 C-3 C-1

**POL-3 C-3 C**  
Michal Lipiec

**ICHO**  
**Problem 3**  
**Cover sheet**

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

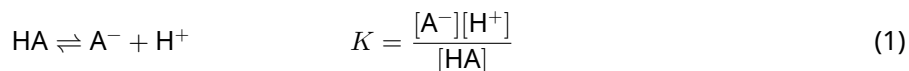
## Lambert-Beer Law?

8 % of the total				
Question	A.1	B.1	B.2	Total
Points	10	6	6	<b>22</b>
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  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , and  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , 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.

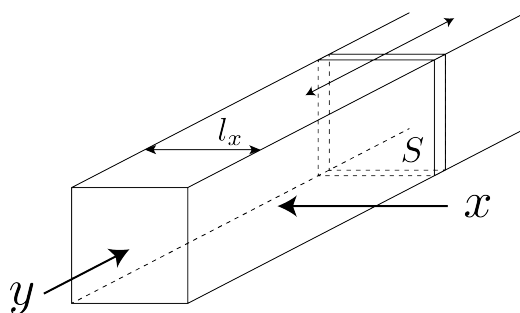
- |            |   |      |
|------------|---|------|
| <b>A.1</b> | The absorbance of <b>X</b> was $A_1$ at a wavelength of $\lambda_1$ . Then, solution <b>X</b> was diluted to twice its initial volume using hydrochloric acid with pH = 2.500. After the dilution, the absorbance was still $A_1$ at $\lambda_1$ . <b>Determine</b> the ratio $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$ , where $\varepsilon_{HA}$ and $\varepsilon_{A^-}$ represent the absorption coefficients of HA and of $A^-$ , respectively, at $\lambda_1$ . | 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  $\varepsilon$ ,  $n$ ,  $V$ , 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  $\lambda_{B1}$  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  $\lambda_{B1}$ , where  $\varepsilon_D$  and  $\varepsilon_M$  represent the absorption coefficients of D and of M, respectively. 6pt

**B.2** The absorbance of the gas at  $\lambda_{B2}$  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  $\lambda_{B2}$ . 6pt

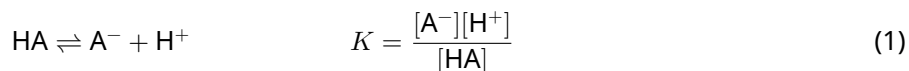
## Prawo Lamberta-Beera?

8% całk. liczby punktów				
Pytanie	A.1	B.1	B.2	Suma
Liczba punktów	10	6	6	<b>22</b>
Wynik				

W zadaniu tym pomiń absorpcję wykazywaną przez naczynko pomiarowe i rozpuszczalnik. Temperatury wszystkich roztworów i gazów są utrzymywane na stałym poziomie 25 °C.

### Część A

Używając HA i NaA, przygotowano wodny roztwór **X**. Stężenia  $[A^-]$ ,  $[HA]$  i  $[H^+]$  w roztworze **X** wynoszą, odpowiednio,  $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  oraz  $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  i są ze sobą powiązane poprzez następującą równowagę kwasowo-zasadową:



W części A długość drogi optycznej wynosi  $l$ . Należy zaniedbać zmianę gęstości pod wpływem rozcieńczenia. Załóż, że nie zachodzi żadna inna reakcja, poza opisaną równaniem (1).

- |                   |   |             |
|-------------------|---|-------------|
| <p><b>A.1</b></p> | <p>Dla długości fali <math>\lambda_1</math> absorbanca <b>X</b> wynosiła <math>A_1</math>. Następnie roztwór <b>X</b> rozcieńczono do podwojenia początkowej objętości za pomocą kwasu chlorowodorowego o pH = 2.500. Po rozcieńczeniu absorbanca wynosiła nadal <math>A_1</math> dla długości fali <math>\lambda_1</math>. <b>Wyznacz</b> iloraz <math>\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}</math>, w którym <math>\varepsilon_{HA}</math> i <math>\varepsilon_{A^-}</math> oznaczają, odpowiednio, współczynniki absorpcji HA i <math>A^-</math>, dla długości fali <math>\lambda_1</math>.</p> | <p>10pt</p> |
|-------------------|---|-------------|

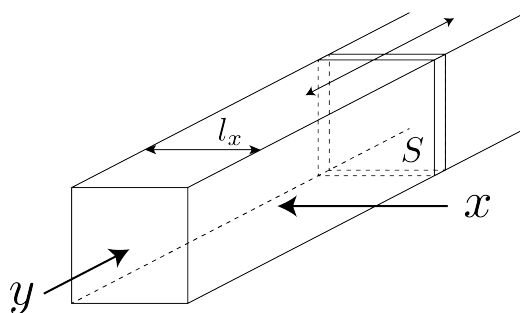


**Część B**

Rozważmy następującą równowagę w fazie gazowej.



Prostopadłościenny zbiornik o przezroczystej, ruchomej ścianie o poprzecznym przekroju  $S$  (patrz rysunek poniżej) wypełniono czystym gazem D o ciśnieniu  $P$ , po czym ustalili się stan równowagi pod całkowitym ciśnieniem utrzymywanym na wartości  $P$ . Absorbancja gazu wynosi  $A = \varepsilon(n/V)l$ , gdzie  $\varepsilon$ ,  $n$ ,  $V$ , oraz  $l$  oznaczają, odpowiednio: współczynnik absorpcji, ilość gazu w molach, objętość gazu i długość drogi optycznej. Przyjmij, że wszystkie składniki mieszaniny gazowej zachowują się jak gazy doskonałe.



Jeśli to potrzebne, wykorzystaj następujące definicje.

	Stan początkowy		Po ustaleniu się równowagi	
	D	M	D	M
Ciśnienie cząstkowe	$P$	0	$p_D$	$p_M$
Ilość w molach	$n_0$	0	$n_D$	$n_M$
Objętość	$V_0$		$V$	

**B.1** Absorbancja gazu dla  $\lambda_{B1}$  mierzona z kierunku  $x$  ( $l = l_x$ ) wynosiła  $A_{B1}$ , zarówno w stanie początkowym, jak i po osiągnięciu stanu równowagi. **Wyznacz** iloraz  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  dla  $\lambda_{B1}$ , gdzie  $\varepsilon_D$  and  $\varepsilon_M$  oznaczają współczynniki absorpcji, odpowiednio, D i M. 6pt

**B.2** Absorbancja gazu dla  $\lambda_{B2}$  mierzona z kierunku  $y$  wynosiła  $A_{B2}$ , zarówno w stanie początkowym ( $l = l_{y0}$ ), jak i po osiągnięciu stanu równowagi ( $l = l_y$ ). **Wyznacz** iloraz  $\varepsilon_D/\varepsilon_M$  dla  $\lambda_{B2}$ . 6pt



POL-3 C-3 A-1

**A3-1**  
Polish (Poland)

## Prawo Lamberta-Beera?

### Część A

**A.1** (10 pt)

(Continued on the next page)



POL-3 C-3 A-2

**A3-2**  
Polish (Poland)

A.1 (cont.)

$\epsilon_{\text{HA}}/\epsilon_{\text{A}^-} =$   
\_\_\_\_\_



POL-3 C-3 A-3

**A3-3**  
Polish (Poland)

**Część B**

**B.1** (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$  \_\_\_\_\_



POL-3 C-3 A-4

**A3-4**  
Polish (Poland)

**B.2** (6 pt)

$\epsilon_D/\epsilon_M =$   
\_\_\_\_\_

POL-3 C-4 C-1

**POL-3 C-4 C**  
Michal Lipiec

**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	B.4	Total
Points	6	5	4	3	5	9	<b>32</b>
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  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  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.

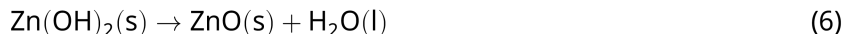
$$S = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})] \quad (5)$$

**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

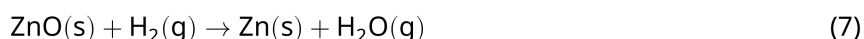
**A.2** A saturated aqueous solution of  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  with pH = 7.00 was prepared and filtered. NaOH was added to this filtrate to increase its pH to 12.00. **Calculate** the molar percentage of zinc that precipitates when increasing the pH from 7.00 to 12.00. Ignore the volume 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,  $E^\circ$ .



**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





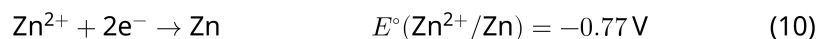
Mt. Fuji

- 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  $-38^\circ\text{C}$  (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  $-38^\circ\text{C}$  and 1 bar.

- B.4** **Calculate** the Gibbs energy change for reaction (6) at  $25^\circ\text{C}$ . 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  $25^\circ\text{C}$  and 1 bar are given as (10) and (11), respectively. 9pt



## Reakcje redoks cynku

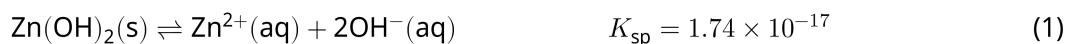
11 % całk. liczby punktów							
Pytanie	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Suma
Liczba punktów	6	5	4	3	5	9	<b>32</b>
Wynik							



Cynk od dawna stosowany jest jako składnik stopów do wytwarzania wyrobów z mosiądzu i stali. Cynk zawarty w ściekach przemysłowych, w celu detoksykacji oddziela się przez wytrącanie, a otrzymany osad poddaje redukcji dla odzyskania i ponownego użycia metalicznego cynku.

### Część A

Równowagi rozpuszczania wodorotlenku cynku  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  w  $25\text{ }^\circ\text{C}$  i odpowiadające im stałe równowagi opisane są równaniami 1–4.



Rozpuszczalność,  $S$ , cynku (stężenie cynku w nasyconym wodnym roztworze) opisana jest równaniem 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** Dla sytuacji, gdy osiągnięte zostają równowagi opisane równaniami 1–4, **oblicz** zakres pH, w którym  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$  jest największe wśród  $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$ ,  $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$  and  $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$ . 6pt

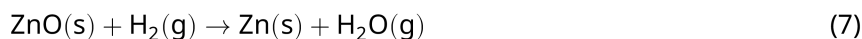
**A.2** Przygotowano i przesączono nasycony wodny roztwór  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  o pH = 7.00. Do przesączu dodano NaOH, aby zwiększyć pH do 12.00. **Oblicz** procent masy cynku, który ulega wytrąceniu, gdy pH wzrasta od 7.00 do 12.00. Zaniedbaj zmiany objętości i temperatury. 5pt

## Część B

Następnie odzyskany wodorotlenek cynku ogrzano dla otrzymania tlenku cynku, zgodnie z poniższym równaniem reakcji:



W kolejnym etapie tlenek cynku jest redukowany do metalicznego cynku w reakcji z wodorem:



**B.1** Aby reakcja (7) zachodziła dla ciśnienia wodoru utrzymywanego na poziomie 1 bar, konieczne jest obniżenie cząstkowego ciśnienia powstającej pary wodnej. **Oblicz** górną granicę cząstkowego ciśnienia pary wodnej, zapewniającą przebieg reakcji (7) dla 300 °C. Dane są następujące wartości energii swobodnej Gibbsa tworzenia tlenku cynku i pary wodnej dla 300 °C i ciśnienia 1 bar dla wszystkich składników gazowych:  $\Delta G_{\text{ZnO}}^\circ(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  oraz  $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . 4pt

Metaliczny cynk stosowany jest jako ujemna elektroda (anoda) w ogniwach z depolaryzacją powietrzną. Elektroda taka składa się z Zn i ZnO. Wytwarzanie energii elektrycznej, charakteryzowanej przez siłę elektromotoryczną (e.m.f.)  $E^\circ$  w 25 °C i pod ciśnieniem 1 bar, następuje dzięki następującej reakcji redoks



**B.2** Ogniwo cynkowe z depolaryzacją powietrzną rozładowywano prądem 20 mA przez 24 godziny. **Oblicz** zmianę masy ujemnej elektrody (anody) tego ogniwa. 3pt



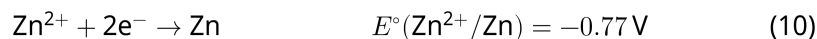
Góra Fuji

- B.3** Dla ogniwa cynkowego z depolaryzacją powietrzną rozważ zmianę siły elektromotorycznej (e.m.f.), wywołaną wpływem środowiska. **Oblicz** e.m.f. na szczycie góry Fuji, gdzie temperatura i wysokość wynoszą, odpowiednio,  $-38^\circ\text{C}$  (w lutym) oraz 3776 m. Ciśnienie atmosferyczne wyraża się zależnością: 5pt

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

na wysokości  $h$  [m] i dla temperatury  $T$  [ $^\circ\text{C}$ ]. Molowy udział tlenu w atmosferze wynosi 21%. Zmiana energii swobodnej Gibbsa dla reakcji (8) wynosi  $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^\circ\text{C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$  w temp.  $-38^\circ\text{C}$  i dla ciśnienia 1 bar.

- B.4** **Oblicz** zmianę energii swobodnej Gibbsa dla reakcji (6) w  $25^\circ\text{C}$ . Standardowe potencjały redukcji  $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  oraz  $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  w  $25^\circ\text{C}$  i pod ciśnieniem 1 bar są dane zależnościami (10) i (11). 9pt





POL-3 C-4 A-1

**A4-1**  
Polish (Poland)

## Reakcje redoks cynku

### Część A

**A.1** (6 pt)

< pH <



POL-3 C-4 A-2

**A4-2**  
Polish (Poland)

**A.2** (5 pt)

\_\_\_\_\_ %



POL-3 C-4 A-3

**A4-3**  
Polish (Poland)

**Część B**

**B.1** (4 pt)

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

**B.2** (3 pt)

\_\_\_\_\_ g



POL-3 C-4 A-4

**A4-4**  
Polish (Poland)

**B.3** (5 pt)

\_\_\_\_\_ v





POL-3 C-4 A-5

**A4-5**  
Polish (Poland)

**B.4** (9 pt)

$\Delta G^\circ =$  \_\_\_\_\_  $\text{J mol}^{-1}$

POL-3 C-5 C-1

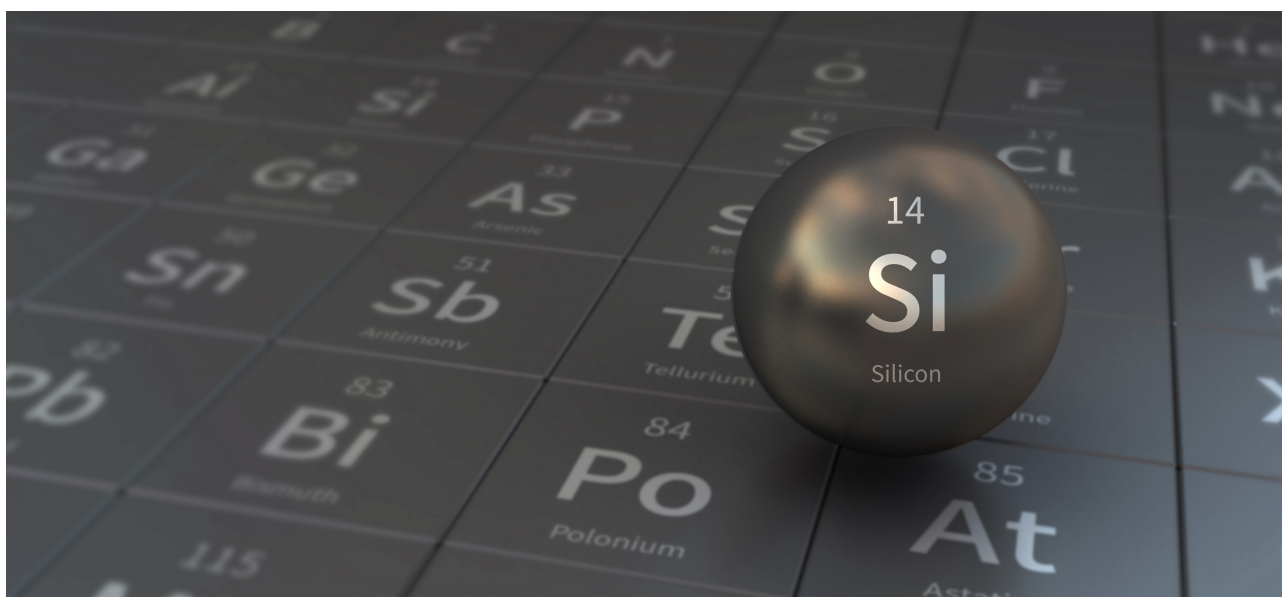
**POL-3 C-5 C**  
Michal Lipiec

**IChO**  
**Problem 5**  
**Cover sheet**

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

## Mysterious Silicon

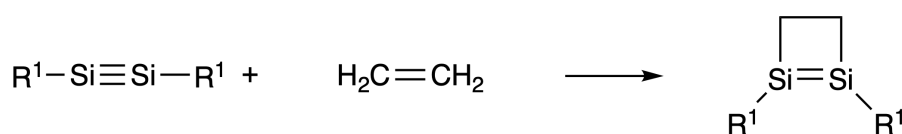
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Total
Points	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Score								



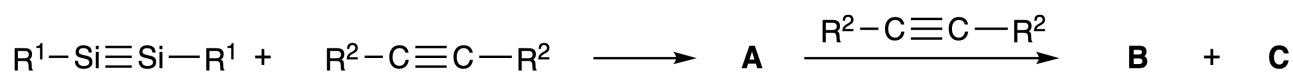
Although silicon is also a group 14 element like carbon, their properties differ significantly.

### Part A

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



When  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  is treated with an alkyne ( $R^2-C \equiv C-R^2$ ), the four-membered-ring compound **A** is formed as an initial intermediate. Further reaction of another molecule of  $R^2-C \equiv C-R^2$  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  $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$ .



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

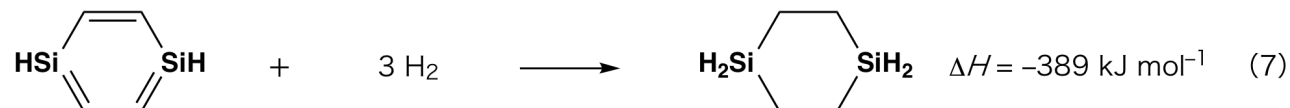
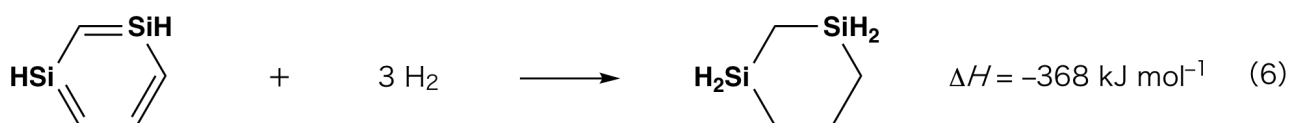
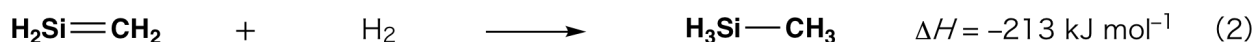


Fig. 1

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**  $\Delta H$  for the transformation of **D** to **E**. Assume that  $\Delta H$  does not depend on temperature. 6pt

The isomerization from **C** to **D** and to **E** proceeds via transformations of  $\pi$ -bonds into  $\sigma$ -bonds without breaking any  $\sigma$ -bonds. A  $^{13}\text{C}$  NMR analysis revealed one signal for the  $\text{Si}_2\text{C}_4$  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  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , 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  $\text{CCl}_4$  using  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  was carried out as follows.

- **Standardization of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  solution :**

- Preparation

Aqueous solution **F**: 0.855 g of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $188.053 \text{ g mol}^{-1}$ ) 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  $\text{Ce}^{3+}$ , 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  $\text{Ce}^{3+}$ , and the only resulting silicon compound is  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

**B.1 Write** the balanced equation for the reaction of  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  with  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . 5pt

- **Reaction of  $\text{CCl}_4$  with  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :**

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

$\text{Na}_2\text{SiF}_6(x \text{ [g]})$  was added to  $\text{CCl}_4$  (500.0 g) and heated to 300 °C in a sealed pressure-resistant reaction vessel. The unreacted  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  and generated NaCl were removed by filtration. The filtrate was diluted to a total volume of 1.00 L with  $\text{CCl}_4$  (solution **H**). The  $^{29}\text{Si}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR spectra of solution **H** showed  $\text{SiF}_4$  as the only silicon compound. In the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum, in addition to  $\text{SiF}_4$ , signals corresponding to  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , and  $\text{CF}_4$  were observed (*cf.* Table 1). The integration ratios in the  $^{19}\text{F}$  NMR spectrum are proportional to the number of fluorine nuclei.

Table 1

$^{19}\text{F}$ NMR data	$\text{CFCl}_3$	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$\text{CF}_4$
Integration ratio	45.0	65.0	18.0	2.0

$\text{SiF}_4$  is hydrolyzed to form  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  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  $\text{SiF}_4$ . After separation, the  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  generated from the hydrolysis in the aqueous solution was neutralized and completely converted to  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (aqueous solution **J**).

The precipitate of unreacted  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  and  $\text{NaCl}$ , 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.

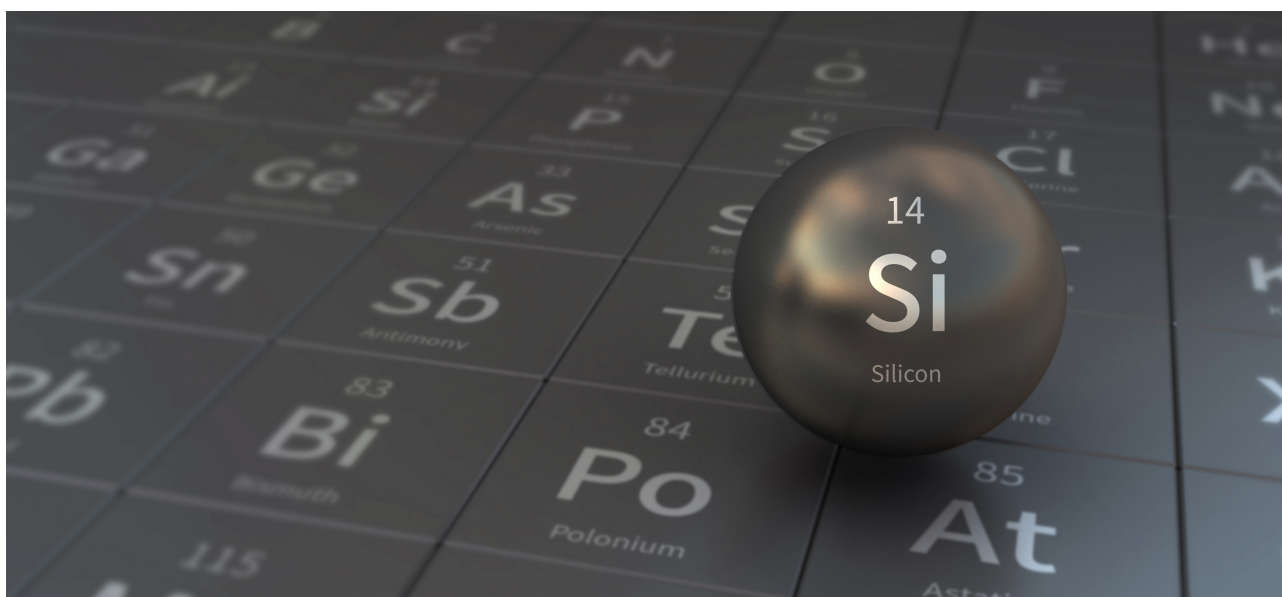
It should be noted here that the coexistence of  $\text{NaCl}$  or  $\text{SiO}_2$  has no effect on the precipitation titration.

<p><b>B.2</b>    <b>Calculate</b> the mass of the <math>\text{NaCl}</math> produced in the reaction vessel (information <u>underlined</u>), and <b>calculate</b> the mass (<math>x</math> [g]) of the <math>\text{Na}_2\text{SiF}_6</math> used as a starting material.</p>	15pt
---	------

<p><b>B.3</b>    77.8% of the <math>\text{CCl}_4</math> used as a starting material was unreacted. <b>Calculate</b> the mass of <math>\text{CF}_3\text{Cl}</math> generated.</p>	8pt
--	-----

## Tajemniczy krzem

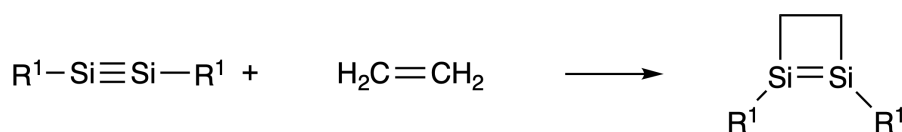
12 % całości punktów								
Pytanie	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	Suma
Punkty	9	7	6	10	5	15	8	<b>60</b>
Wynik								



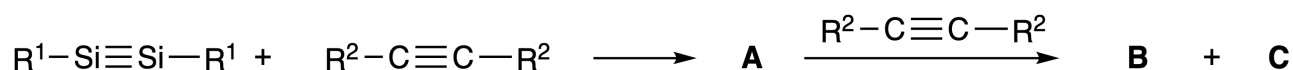
Chociaż krzem jest pierwiastkiem z grupy 14, podobnie jak węgiel, ich właściwości znacznie się różnią.

### Część A

W przeciwieństwie do wiązania potrójnego węgiel-węgiel, wiązanie potrójne krzem-krzem w związku o wzorze ogólnym  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  (R: podstawnik organiczny) jest wyjątkowo reaktywne. Na przykład, związek ten reaguje z etylenem, tworząc produkt cykliczny, który zawiera pierścień czteroczłonowy.



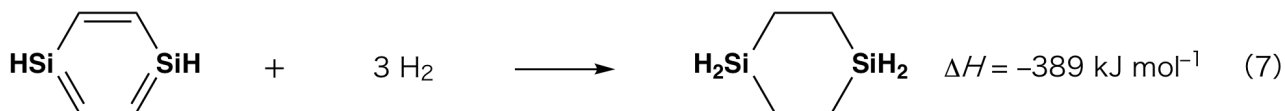
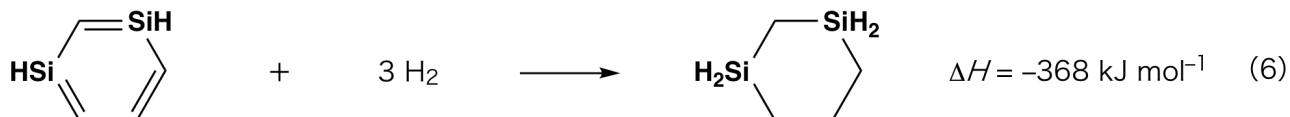
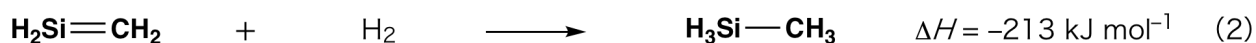
Kiedy  $R^1-Si \equiv Si-R^1$  reaguje z alkinem ( $R^2-C \equiv C-R^2$ ), jako początkowy związek pośredni powstaje związek **A** zawierający pierścień czteroczłonowy. Dalsza reakcja kolejnej cząsteczki  $R^2-C \equiv C-R^2$  z **A** prowadzi do powstania izomerów **B** i **C**, z których oba mają cykliczne sprzężone struktury, podobnie do benzeny, tak zwane „disilabenzeny”, zawierające pierścień sześcioczłonowy, które można przedstawić wzorem ogólnym jako  $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$ .



Analiza widm  $^{13}C$  NMR odpowiednich sześcioczłonowych pierścieniowych szkieletów  $Si_2C_4$  wykazuje dwa sygnały dla **B** i jeden sygnał dla **C**.

**A.1** **Narysuj** wzory strukturalne **A**, **B** i **C** używając oznaczeń  $R^1$ ,  $R^2$ , Si i C, wraz z jedną z możliwych struktur rezonansowych. 9pt

**A.2** **Oblicz** energię stabilizacji aromatycznej (ASE) dla benzenu i **C** (w przypadku, gdy  $R^1 = R^2 = H$ ), jako wartości dodatnie, biorąc pod uwagę zmianę entalpii w kilku reakcjach uwodornienia układów nienasyconych, pokazanych poniżej (rys. 1). 7pt



Rys. 1



Podczas ogrzewania rozpuszczonego w ksylenie związku **C** zachodzi jego izomeryzacja, prowadząca do równowagowej mieszaniny związków **D** i **E**. Stosunek molowy **D** : **E** = 1 : 40,0 dla 50,0 °C oraz **D** : **E** = 1 : 20,0 dla 120,0 °C.

**A.3** **Oblicz**  $\Delta H$  dla przemiany **D** w **E**. Przyjmij, że  $\Delta H$  nie zależy od temperatury. 6pt

Izomeryzacja z **C** do **D** i **E** przebiega poprzez przekształcenie wiązań  $\pi$  w wiązania  $\sigma$ , bez rozrywania jakichkolwiek wiązań  $\sigma$ . Analiza widm  $^{13}\text{C}$  NMR wykazała obecność jednego sygnału dla szkieletu  $\text{Si}_2\text{C}_4$  związku **D** i dwóch sygnałów dla tego szkieletu związku **E**. Szkielet **D** nie zawiera żadnych pierścieni trójczłonowych, podczas gdy **E** zawiera dwa trójczłonowe pierścienie, które mają wspólną krawędź.

**A.4** **Narysuj** wzory strukturalne **D** i **E** używając oznaczeń  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , Si i C. 10pt

## Część B

Krzem może tworzyć związki o dużej liczbie koordynacyjnej (> cztery podstawniki) z pierwiastkami elektroujemnymi, takimi jak fluor. Ponieważ fluorki metali są często stosowane jako odczynniki fluorujące, wysoce skoordynowane fluorki krzemu działają również jako odczynniki fluorujące.

Reakcję fluorowania  $\text{CCl}_4$  przy użyciu  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  przeprowadzono w następujący sposób.

- **Nastawianie miana roztworu  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :**

- Przygotowanie

Roztwór wodny **F**: 0,855 g  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $188,053 \text{ g mol}^{-1}$ ) rozpuszczono w wodzie (całkowita objętość: 200 ml).

Roztwór wodny **G**: 6,86 g  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $568,424 \text{ g mol}^{-1}$ ) rozpuszczono w wodzie (całkowita objętość: 200 ml).

- Procedura

Miareczkowanie strąceniowe roztworu **F** (50,0 mL) poprzez dodawanie kroplami roztworu **G** w obecności wskaźnika - oranżu ksylenolowego, który koordynuje do  $\text{Ce}^{3+}$ . Po dodaniu 18,8 ml roztworu **G**, kolor roztworu zmienia się z żółtego na purpurowy. Wytworzony osad jest związkiem dwuskładnikowym, zawierającym  $\text{Ce}^{3+}$ , a jedynym powstałym związkiem krzemu jest  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

**B.1** **Napisz** zbilansowane równanie reakcji  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  z  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . 5pt

- **Reakcja  $\text{CCl}_4$  z  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ :**

(Straty substancji np. przez parowanie są nieistotne podczas kolejnych operacji.)

$\text{Na}_2\text{SiF}_6$  ( $x$  [g]) dodano do  $\text{CCl}_4$  (500,0 g) i ogrzewano do 300°C w szczelnie zamkniętym, odpornym na ciśnienie naczyniu reakcyjnym. Nieprzereagowany  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  i powstający  $\text{NaCl}$  zostały usunięte przez filtrację. Przesącz rozcieńczono za pomocą  $\text{CCl}_4$  do całkowitej objętości 1,00 L (roztwór **H**). Widma  $^{29}\text{Si}$  i  $^{19}\text{F}$  NMR roztworu **H** wskazały na obecność w nim  $\text{SiF}_4$  jako jedynego związku krzemu. W widmie  $^{19}\text{F}$  NMR, oprócz  $\text{SiF}_4$ , zaobserwowano sygnały odpowiadające  $\text{CFCl}_3$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CF}_3\text{Cl}$ , i  $\text{CF}_4$  (cf. Tabela 1). Stosunki integracji w widmie  $^{19}\text{F}$  NMR są proporcjonalne do liczby jąder fluoru.

Tabela 1

Dane z $^{19}\text{F}$ NMR	$\text{CFCl}_3$	$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	$\text{CF}_3\text{Cl}$	$\text{CF}_4$
Stosunek integracji	45,0	65,0	18,0	2,0

$\text{SiF}_4$  hydrolizuje z utworzeniem  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  zgodnie z następującym równaniem 8:



Roztwór **H** (10 ml) dodano do nadmiaru wody, co spowodowało całkowitą hydrolizę  $\text{SiF}_4$ . Po oddzieleniu  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  wytworzony w wyniku hydrolizy w roztworze wodnym, został zobojętniony i całkowicie przekształcony w  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (roztwór wodny **J**).

Osad nieprzereagowanego  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  i  $\text{NaCl}$ , który usunięto przez filtrację w początkowym etapie (podkreślony tekst), został całkowicie rozpuszczony w wodzie, z otrzymaniem roztworu wodnego (roztwór **K**; 10,0 L).

Następnie przeprowadzono dodatkowe miareczkowania strąceniowe z użyciem roztworu **G**. Punkty końcowe miareczkowań z roztworem **G** były następujące:

• Dla roztworu **J** (całkowita ilość): 61,6 ml.

• Dla 100 ml roztworu **K**: 44,4 ml.

Należy zaznaczyć, że jednoczesna obecność  $\text{NaCl}$  lub  $\text{SiO}_2$  nie ma wpływu na wyniki miareczkowania strąceniowego.

**B.2** Oblicz masę  $\text{NaCl}$  powstałego w naczyniu reakcyjnym (informację podkreślono) 15pt  
 i oblicz masę ( $x$  [g])  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  użytego jako materiał wyjściowy.

**B.3** 77,8%  $\text{CCl}_4$  użytego jako materiał wyjściowy nie przereagowało. Oblicz masę 8pt  
 powstałego  $\text{CF}_3\text{Cl}$ .



POL-3 C-5 A-1

**A5-1**  
Polish (Poland)

## Tajemniczy krzem

### Część A

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (7 pt)

$C_6H_6$  :

$\text{kJ mol}^{-1}$ , **C** :

$\text{kJ mol}^{-1}$



POL-3 C-5 A-2

**A5-2**  
Polish (Poland)

**A.3** (6 pt)

$\Delta H =$  \_\_\_\_\_  $\text{kJ mol}^{-1}$

**A.4** (10 pt)

**D** (5 pt)

**E** (5 pt)



POL-3 C-5 A-3

**A5-3**  
Polish (Poland)

**Część B**

**B.1** (5 pt)

---

**B.2** (15 pt)

(kontynuacja na następnej stronie)



POL-3 C-5 A-4

**A5-4**  
Polish (Poland)

**B.2 (cont.)**

NaCl : \_\_\_\_\_ g, Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> : \_\_\_\_\_ g



POL-3 C-5 A-5

**A5-5**  
Polish (Poland)

**B.3** (8 pt)

$\text{CF}_3\text{Cl}$  : \_\_\_\_\_ g

POL-3 C-6 C-1

**POL-3 C-6 C**  
Michal Lipiec

**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	<b>45</b>
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:

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

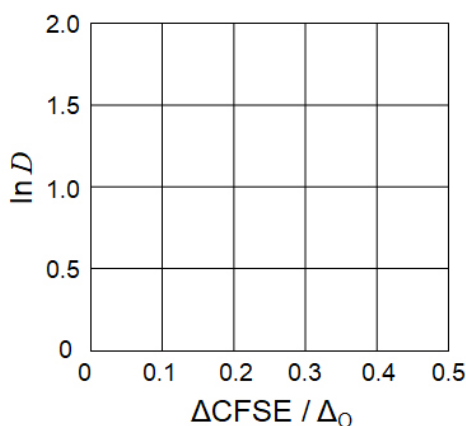
where  $[M]_s$  and  $[M]_l$  are the concentrations of  $M^{n+}$  in the silicate minerals and the magma, respectively. The table below shows the  $D$  values of  $Cr^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  as examples.

	$Cr^{2+}$	$Mn^{2+}$
$D$	7.2	1.1

Let  $\Delta_o$  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  $\Delta_T$  and  $CFSE^T$  be those in a  $T_d$  field.

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

**A.2** A linear relationship is observed by plotting  $\ln D$  against  $\Delta CFSE / \Delta_o$  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  $\text{La}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ , 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  $d_{z^2}$ ).

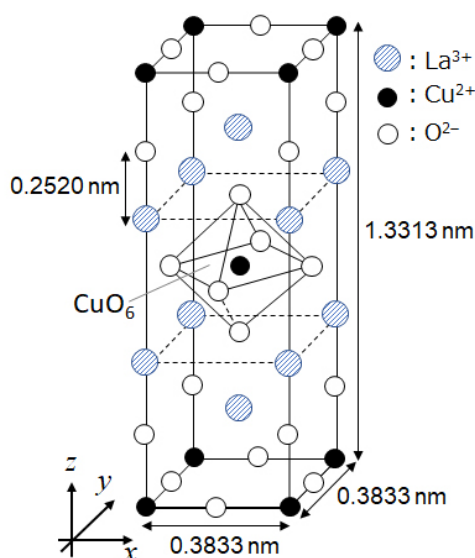


Fig. 1

**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  $\text{CO}_2$ . The total weight loss during the formation of **A** from **B** is 63.6%. It should be noted that only water and  $\text{CO}_2$  are released in the pyrolysis reaction.

**B.1** Write the chemical formulae for **A** and **B**.

6pt

**B.2** Calculate  $l_x$  and  $l_z$  using Fig. 1.

4pt

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

4pt

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

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

### Part C

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

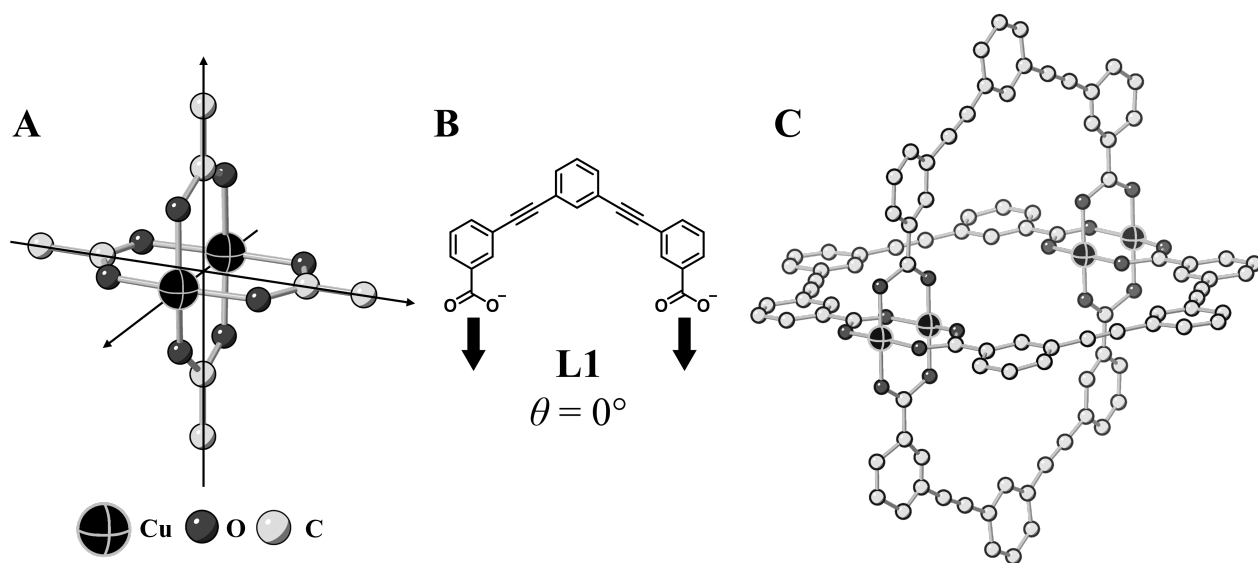
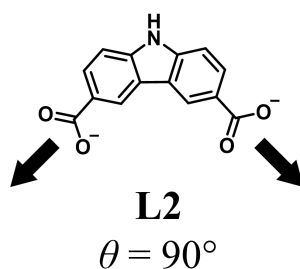


Fig. 2

- C.1** The  $\theta$  of the planar dicarboxylate **L2** below is fixed to  $90^\circ$ . If the composition of the cage complex formed from **L2** and  $\text{Cu}^{2+}$  is  $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$ , **give** the smallest integer combination of  $n$  and  $m$ . Assume that only the  $\text{CO}_2^-$  groups of **L2** form a coordination bond to  $\text{Cu}^{2+}$  ions. 5pt



A zinc complex,  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ , contains four tetrahedral  $\text{Zn}^{2+}$ , six  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , and one  $\text{O}^{2-}$  (Fig. 3A). In  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ , the  $\text{O}^{2-}$  is located at the origin, and the three axes passing through the carbon atoms of  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  are oriented orthogonal relative to each other. When *p*-benzenedicarboxylate (Fig. 3B, **L3**,  $\theta = 180^\circ$ ) is used instead of  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , the  $\text{Zn}^{2+}$  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  $\text{Zn}^{2+}$  cluster is represented as a dark gray polyhedron in Fig. 3C and 3D. Note that hydrogen atoms are not shown in Fig. 3.

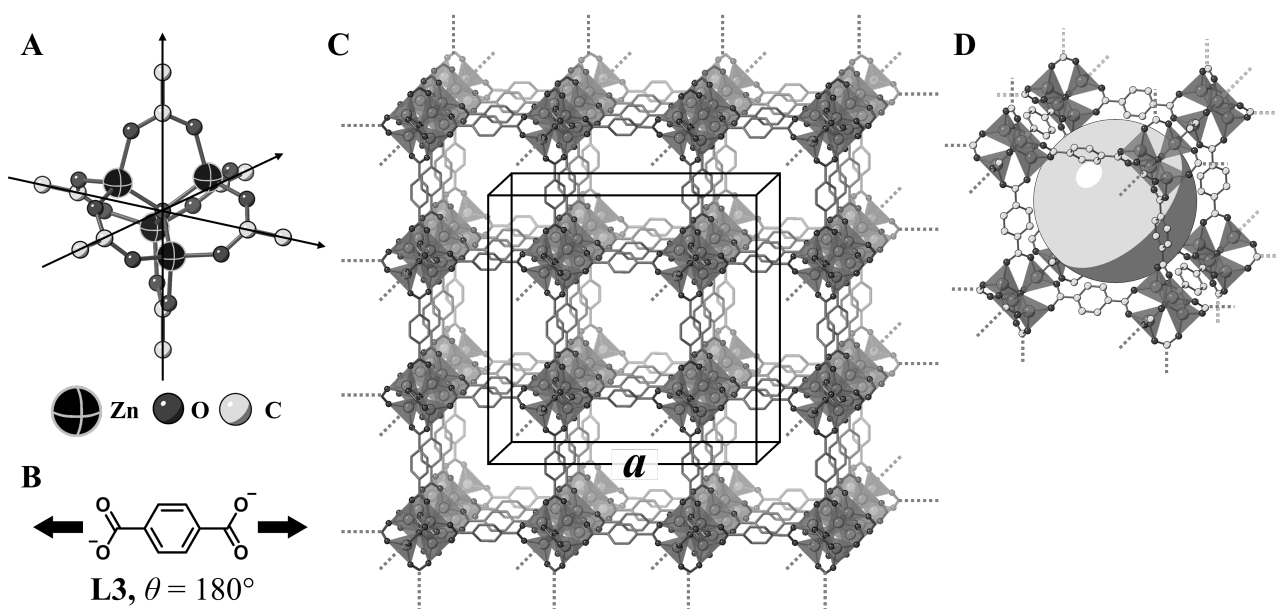


Fig. 3

**C.2** **X** has a cubic unit cell with a side length of  $a$  (Fig. 3C) and a density of  $0.592 \text{ g cm}^{-3}$ . **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  $\text{CO}_2$  gas in the pores at 1 bar and  $25^\circ\text{C}$ . **Calculate** the average number of  $\text{CO}_2$  molecules per pore. 5pt

## Chemia związków metali przejściowych w fazie stałej

13 % całk. liczby punktów											
Pytanie	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	Suma
Liczba punktów	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	<b>45</b>
Wynik											



Wulkan na wyspie Sakurajima

### Część A

Japonia należy do krajów o najwyższej na świecie liczbie wulkanów. W trakcie krystalizacji minerałów krzemianowych z magmy, część obecnych w niej jonów metali przejściowych ( $M^{n+}$ ) jest wbudowywana w te krzemianowe minerały. Jony  $M^{n+}$  analizowane w tym zadaniu są koordynowane przez jony tlenkowe ( $O^{2-}$ ) i przyjmują, z udziałem czterech takich anionów, geometrię tetraedryczną ( $T_d$ ) w magmie oraz, z udziałem sześciu takich anionów, geometrię oktaedryczną ( $O_h$ ) w minerałach krzemianowych, w obu przypadkach wykazując wysokospinową konfigurację elektronową. Współczynnik podziału  $M^{n+}$  między minerały krzemianowe i magmę,  $D$ , można wyrazić zależnością:

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

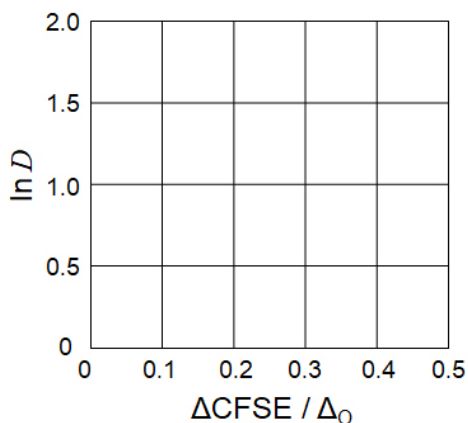
gdzie  $[M]_s$  i  $[M]_l$  oznaczają stężenia  $M^{n+}$ , odpowiednio, w minerałach krzemianowych i w magmie. W poniższej tabeli pokazane są wartości  $D$  dla  $Cr^{2+}$  i  $Mn^{2+}$  jako przykładowo wybranych jonów.

	Cr <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>
<i>D</i>	7.2	1.1

Niech  $\Delta_O$  i  $CFSE^O$  oznaczają, odpowiednio, separację energii orbitali  $d$  jonu  $M^{n+}$  oraz energię stabilizacji w polu krystalicznym  $O_h$ . Niech  $\Delta_T$  i  $CFSE^T$  oznaczają analogiczne wielkości dla pola o symetrii  $T_d$ .

**A.1** Oblicz  $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$  wyrażoną poprzez  $\Delta_O$  dla  $Cr^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  oraz  $Co^{2+}$ ; 6pt  
 Załóż:  $\Delta_T = 4/9\Delta_O$ .

**A.2** Obserwuje się liniową zależność na wykresie zależności  $\ln D$  od  $\Delta CFSE / \Delta_O$  w pokazanym niżej kartezjańskim układzie współrzędnych. **Oszacuj**  $D$  dla  $Co^{2+}$ . 3pt



Tlenki metali MO (M: Ca, Ti, V, Mn lub Co) krystalizują w strukturze soli kamiennej, gdzie  $M^{n+}$  przyjmuje geometrię  $O_h$  i elektronową konfigurację wysokospinową. Entalpia sieciowa tych tlenków wynika głównie z oddziaływań kulombowskich, uwzględniających promień i ładunek jonów, z pewnymi wkładami od energii stabilizacji polem krystalicznym (CFSE) dla  $M^{n+}$  w polu o symetrii  $O_h$ .

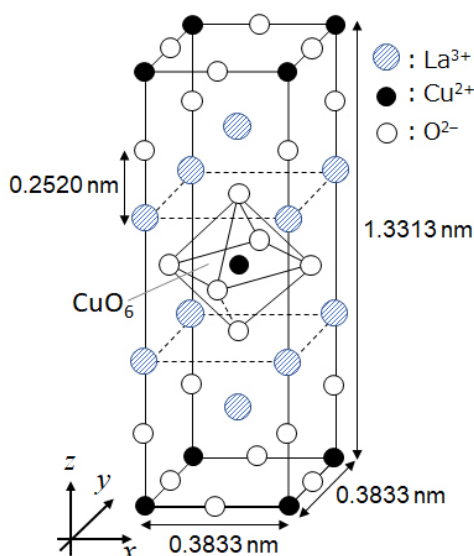


**A.3** **Wybierz** odpowiedni zbiór entalpii sieciowych [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] z przedstawionych 3pt  
opcji od (a) do (f).

	<b>CaO</b>	<b>TiO</b>	<b>VO</b>	<b>MnO</b>	<b>CoO</b>
<b>(a)</b>	3460	3878	3913	3810	3916
<b>(b)</b>	3460	3916	3878	3810	3913
<b>(c)</b>	3460	3913	3916	3810	3878
<b>(d)</b>	3810	3878	3913	3460	3916
<b>(e)</b>	3810	3916	3878	3460	3913
<b>(f)</b>	3810	3913	3916	3460	3878

### Część B

Mieszany tlenek **A**, który zawiera  $\text{La}^{3+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ , krystalizuje w układzie tetragonalnej komórki elementarnej, pokazanej na rys. 1. W ośmiościanie  $[\text{CuO}_6]$  odległość Cu–O wzdłuż osi  $z$  ( $l_z$ ) jest większa niż ta odległość dla osi  $x$  ( $l_x$ ) i  $[\text{CuO}_6]$  wykazuje odchylenie od regularnej geometrii  $O_h$ . Odształcenie to usuwa degenerację orbitali  $e_g$  ( $d_{x^2-y^2}$  i  $d_{z^2}$ ).



Rys. 1

**A** można zsyntetyzować przez termiczny rozkład (pirolizę) kompleksu **B**, utworzonego przez zmieszanie chlorków metali w rozcieńczonym roztworze amoniaku, zawierającym kwas kwadratowy (ang. *squaric acid*)  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$ , tzn. dikwas. Piroliza **B** w atmosferze suchego powietrza wykazuje utratę masy 29.1% do temp. 200 °C z powodu utraty wody krystalizacyjnej, a dla wyższej temperatury, rosnącej do 700 °C następuje dalsza utrata masy z powodu uwolnienia  $\text{CO}_2$ . Całkowita utrata masy w trakcie tworzenia **A** z **B** wynosi 63.6%. Należy zauważyć, że w trakcie pirolizy uwolnieniu ulegają wyłącznie woda i  $\text{CO}_2$ .

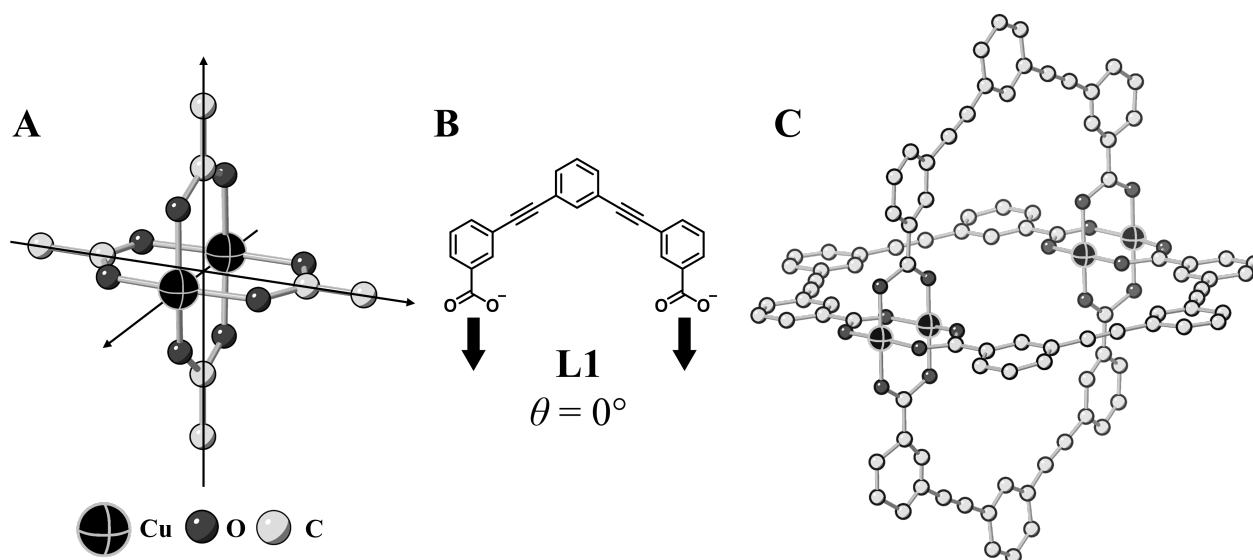
<b>B.1</b>	<b>Napisz</b> wzory chemiczne <b>A</b> i <b>B</b> .	6pt
<b>B.2</b>	<b>Oblicz</b> $l_x$ i $l_z$ na podstawie Rys. 1.	4pt
<b>B.3</b>	Dla $\text{Cu}^{2+}$ w zniekształconym w <b>A</b> ośmiościanie $[\text{CuO}_6]$ (Rys. 1) <b>przypisz</b> oznaczenia rozszczepionym orbitalom $e_g$ ( $d_{x^2-y^2}$ and $d_{z^2}$ ) w (i) and (ii) oraz <b>narysuj</b> konfigurację elektronową w kropkowanym prostokącie w arkuszu odpowiedzi.	4pt

**A** jest izolatorem. Jeśli jeden jon  $\text{La}^{3+}$  zostanie zastąpiony przez jeden jon  $\text{Sr}^{2+}$ , powstanie dziura w sieci krystalicznej, która może przewodzić elektryczność. W konsekwencji, **A** dotowane  $\text{Sr}^{2+}$  wykazuje nadprzewodnictwo poniżej 38 K. Dla **A**, w wyniku reakcji zastępowania jonów wytworzyło się  $2.05 \times 10^{27}$  dziur  $\text{m}^{-3}$ .

**B.4** **Oblicz** procent jonów  $\text{Sr}^{2+}$ , które zastąpiły jony  $\text{La}^{3+}$ , na podstawie proporcji molowej w reakcji podstawienia. Zauważ, że wartościowości składowych jonów i struktura krystaliczna nie ulegały zmianie w trakcie reakcji podstawienia. 4pt

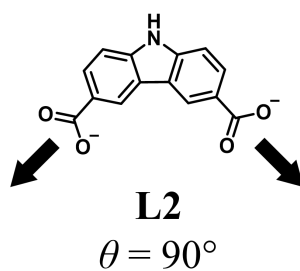
### Część C

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  jest zbudowane z czterech jonów  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  skoordynowanych do dwóch jonów  $\text{Cu}^{2+}$  (Rys. 2A).  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$  wykazuje wysoką symetrię strukturalną, z dwiema osiami przechodzącymi przez atomy węgla czterech jonów  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  oraz osią przechodzącą przez dwa jony  $\text{Cu}^{2+}$ , przy czym wszystkie te osie są względem siebie ortogonalne. Jeśli zamiast  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$  użyje się ligandu dikarboksyłanowego, tworzy się "kompleks klatkowy". Klatkowy kompleks  $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$  składa się z płaskiego dikarboksyłanu **L1** (Rys. 2B) i  $\text{Cu}^{2+}$  (Rys. 2C). Kąt  $\theta$  między kierunkami koordynacji dwóch karboksylanów, wskazanymi przez strzałki na rys. 2B, wyznacza strukturę kompleksu klatkowego. Kąt  $\theta$  wynosi  $0^\circ$  dla **L1**. Zauważ, że na rys. 2 nie zostały pokazane atomy wodoru.

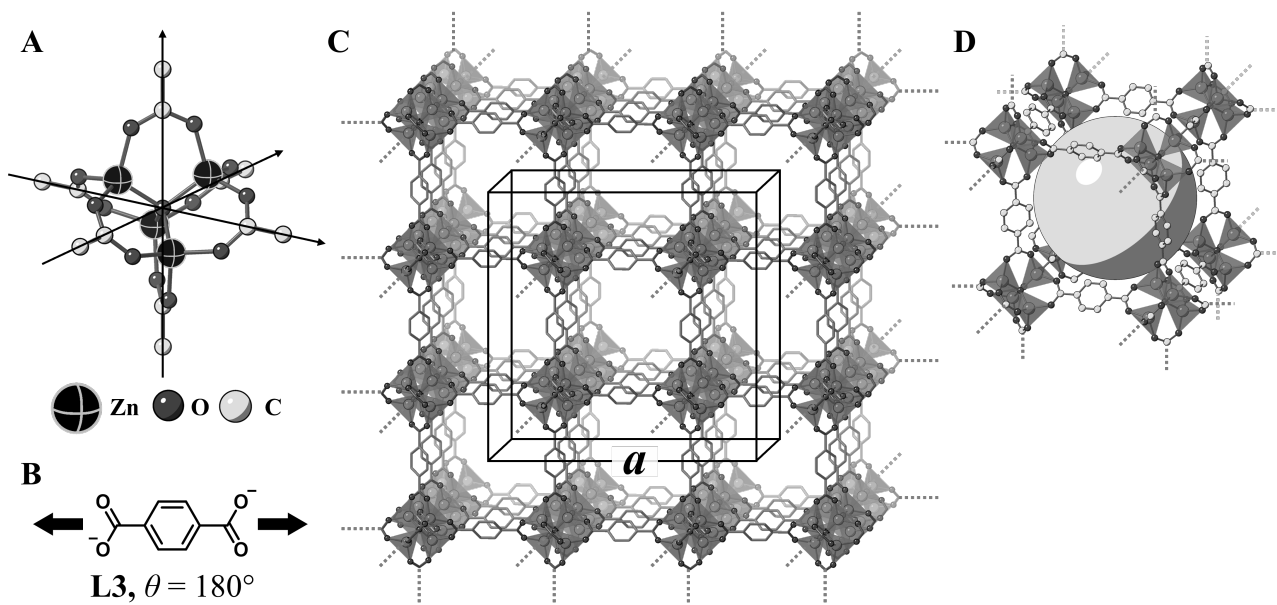


Rys. 2

- C.1** Kąt  $\theta$  dla płaskiego dikarboksylanu **L2**, pokazanego niżej, jest ustalony na wartości  $90^\circ$ . Jeśli skład kompleksu klatkowego utworzonego z **L2** i  $\text{Cu}^{2+}$  odpowiada  $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$ , **podaj** najmniejszą kombinację liczb całkowitych  $n$  i  $m$ . Załóż, że wiązanie koordynacyjne z jonem  $\text{Cu}^{2+}$  tworzą tylko grupy  $\text{CO}_2^-$  **L2**. 5pt



Kompleks cynku,  $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ , zawiera cztery tetraedryczne  $Zn^{2+}$ , sześć  $CH_3CO_2^-$  i jeden  $O^{2-}$  (Rys. 3A). W  $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ ,  $O^{2-}$  umieszczony jest w początku układu współrzędnych, a trzy osie przechodzące przez atomy węgla  $CH_3CO_2^-$  są względem siebie ortogonalne. Jeśli zamiast  $CH_3CO_2^-$  użyje się *p*-benzenodikarboksyjanu (Rys. 3B, **L3**,  $\theta = 180^\circ$ ), klastery  $Zn^{2+}$  łączą się ze sobą, tworząc krystaliczne ciało stałe (**X**), nazywane "porowatym polimerem koordynacyjnym" (Rys. 3C). Skład **X** jest następujący:  $[Zn_4O(L3)_3]_n$ , ma strukturę kryształu o układzie regularnym i zawiera pory o rozmiarach w skali nano. Pojedynczy por pokazany jest na rys. 3D jako sfera, a każdy tetraedryczny klastery  $Zn^{2+}$  reprezentowany jest przez ciemnoszary wielościan - na rys. Fig. 3C and 3D. Zauważ, że na rys. 3 nie są pokazane atomy wodoru.



Rys. 3

**C.2** **X** ma regularną komórkę elementarną o długości boku  $a$  (Rys. 3C) i charakteryzuje się gęstością  $0.592 \text{ g cm}^{-3}$ . **Oblicz** wartość  $a$  w [cm]. 5pt

**C.3** **X** zawiera znaczną liczbę porów, a 1 g **X** może w tych porach przyjąć  $3.0 \times 10^2$  mL gazowego  $CO_2$ , pod ciśnieniem 1 bar i w temperaturze  $25^\circ C$ . **Oblicz** średnią liczbę cząsteczek  $CO_2$  na por. 5pt



POL-3 C-6 A-1

**A6-1**  
Polish (Poland)

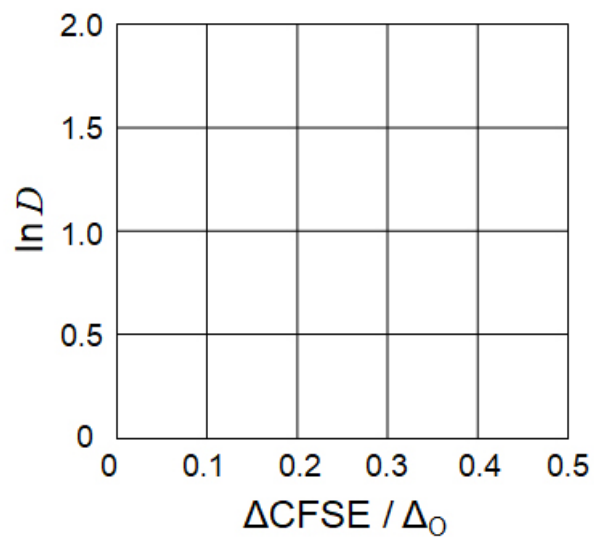
## Chemia związków metali przejściowych w fazie stałej

### Część A

**A.1** (6 pt)

$\text{Cr}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_0$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_0$ ,  $\text{Co}^{2+}$  : \_\_\_\_\_  $\Delta_0$

**A.2** (3 pt)



$D$ : \_\_\_\_\_

**A.3** (3 pt)

\_\_\_\_\_



POL-3 C-6 A-3

**A6-3**  
Polish (Poland)

**Część B**

**B.1** (6 pt)

A : \_\_\_\_\_, B : \_\_\_\_\_

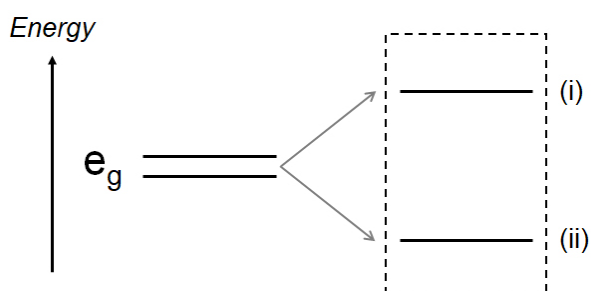
**B.2** (4 pt)

$l_x =$  \_\_\_\_\_ nm,  $l_z =$  \_\_\_\_\_ nm



**B.3** (4 pt)

(i) : \_\_\_\_\_ , (ii) : \_\_\_\_\_



**B.4** (4 pt)

\_\_\_\_\_ %



POL-3 C-6 A-5

**A6-5**  
Polish (Poland)

**Część C**

**C.1** (5 pt)

$n =$  \_\_\_\_\_,  $m =$  \_\_\_\_\_

**C.2** (5 pt)

$a =$  \_\_\_\_\_ cm



POL-3 C-6 A-6

**A6-6**  
Polish (Poland)

**C.3** (5 pt)

---

POL-3 C-7 C-1

**POL-3 C-7 C**  
Michal Lipiec

**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	<b>36</b>
Score					

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



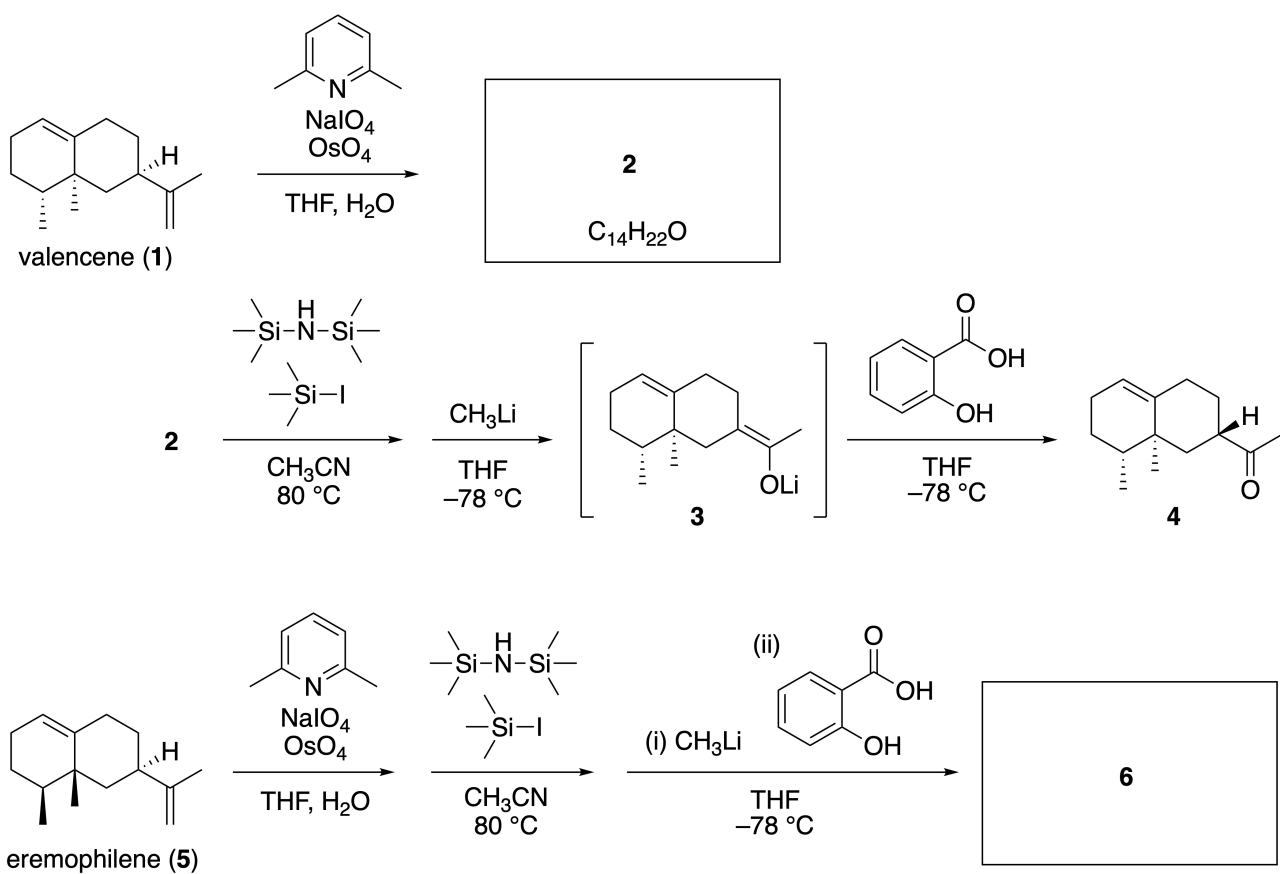
Photo courtesy: Tohoku Univ.

### Part A

Lineariifolianone 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.



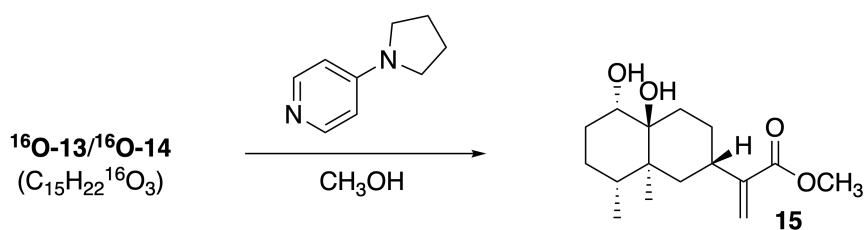
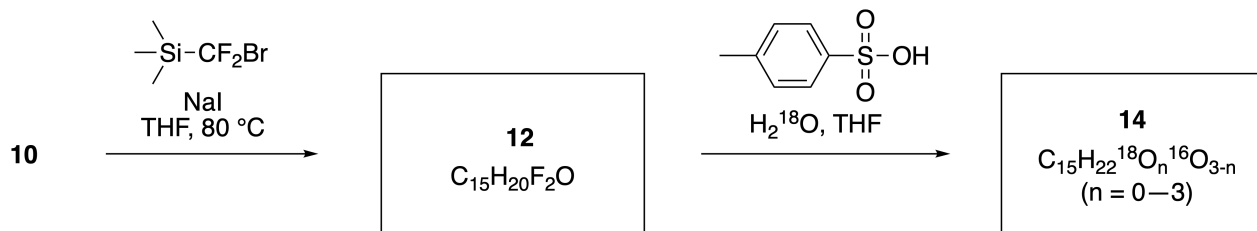
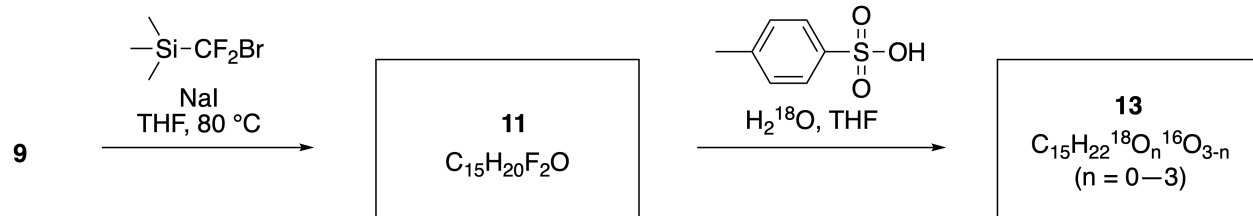
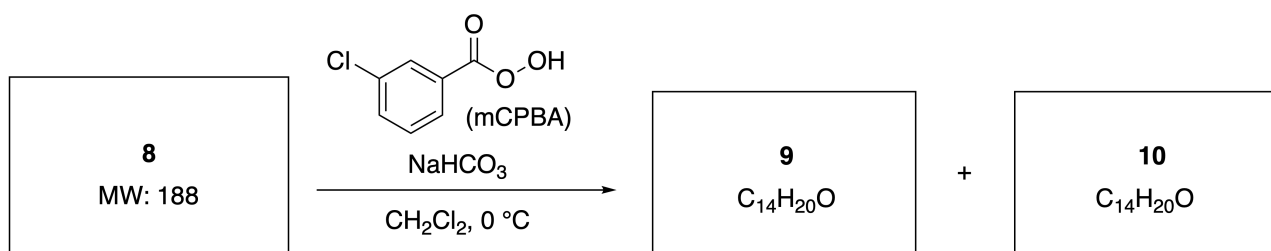
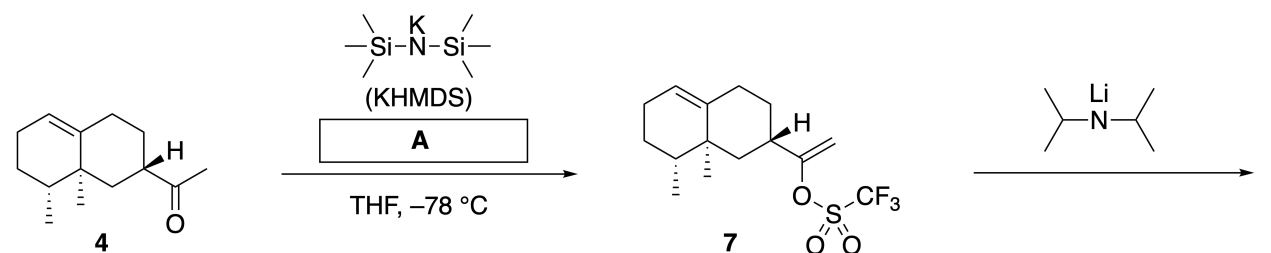
*Inula linariifolia*



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

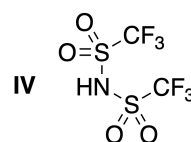
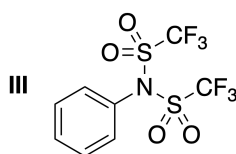
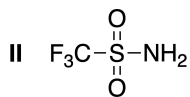
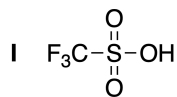
Then, ketone **4** is converted into ester **15**. Compound **8** (molecular weight: 188) retains all the stereocenters in **7**. Compounds **9** and **10** have five stereocenters and no carbon-carbon double bonds. Assume

that  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  is used instead of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  for the synthesis of  $^{18}\text{O}$ -labelled-linearifolianones **13** and **14** from **11** and **12**, respectively. Compounds **13** and **14** are  $^{18}\text{O}$ -labelled isotopomers. Ignoring isotopic labelling, both **13** and **14** provide the same product **15** with identical stereochemistry.



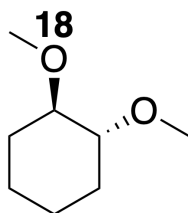
**A.2** Choose the appropriate structure for **A**.

2pt



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

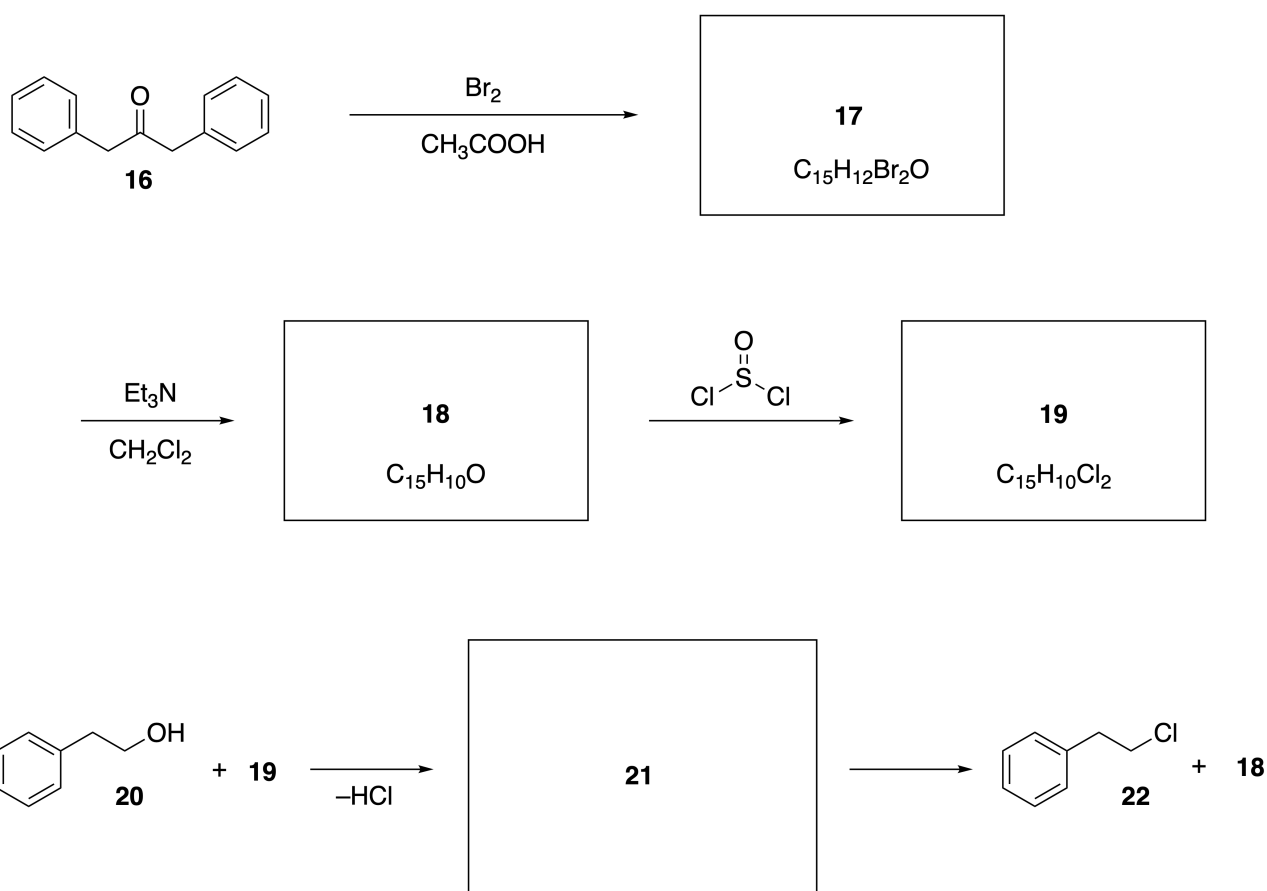
19pt





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**.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 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** **Draw** the structures of **17–19** and **21**. Identifying the stereochemistry is not necessary. 10pt

## Zabawa z niebenzenowymi związkami aromatycznymi

13 % całości punktów					
Pytanie	A.1	A.2	A.3	B.1	Suma
Punkty	5	2	19	10	<b>36</b>
Wynik					

Prof. Nozoe (1902–1996) zapoczątkował badania w obszarze niebenzenowych związków aromatycznych, które są obecnie szeroko stosowane w chemii organicznej.



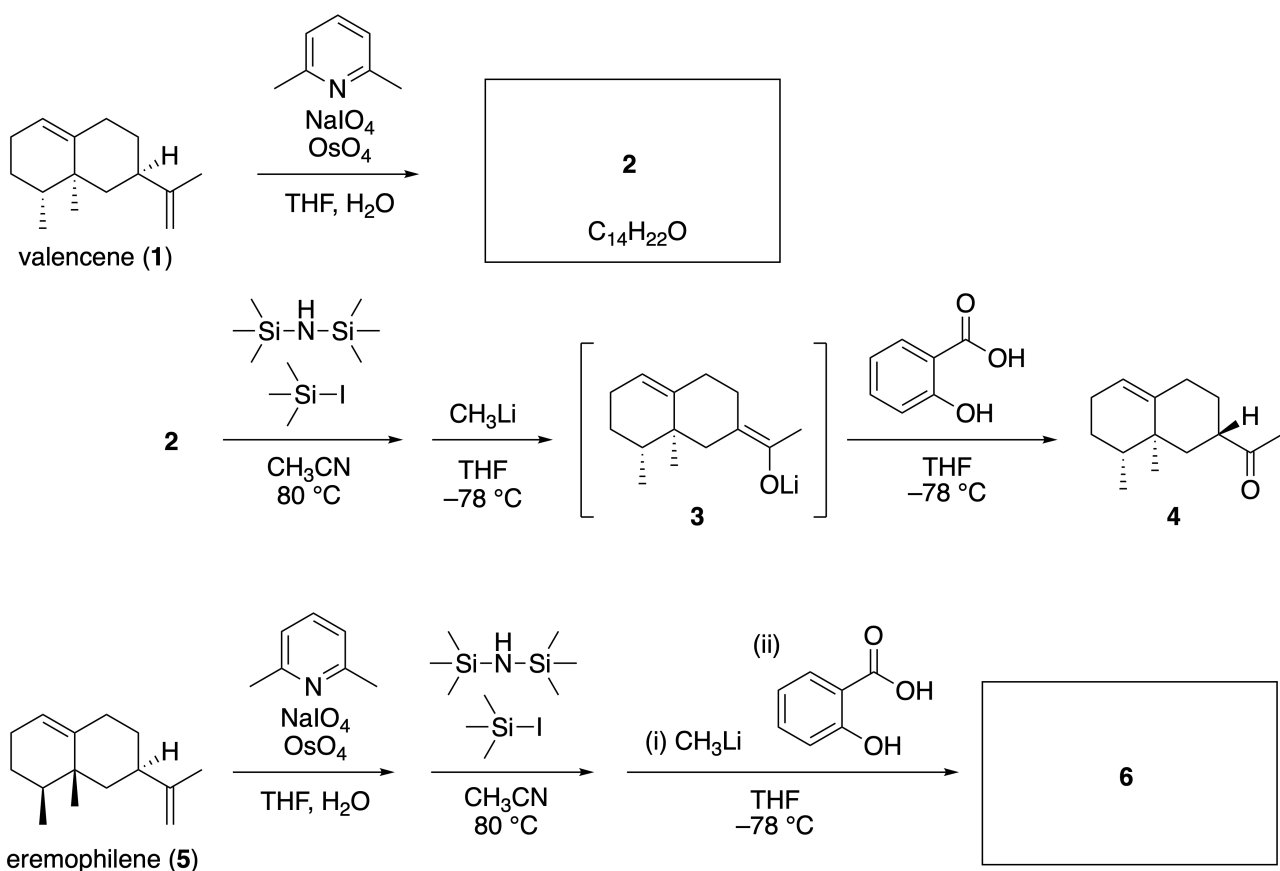
Zdjęcie dzięki uprzejmości: Tohoku Univ.

### Część A

Lineariifolianon to naturalny produkt o unikatowej strukturze, który został wyizolowany z *Inula linariifolia*. Z walencenu (**1**), w jednoetapowej konwersji otrzymano **2**, a następnie w wyniku trzyetapowej konwersji, przebiegającej poprzez związek **3**, otrzymano keton **4**. Eremofilen (**5**) jest przekształcany w **6** w wyniku tej samej czteroetapowej konwersji.



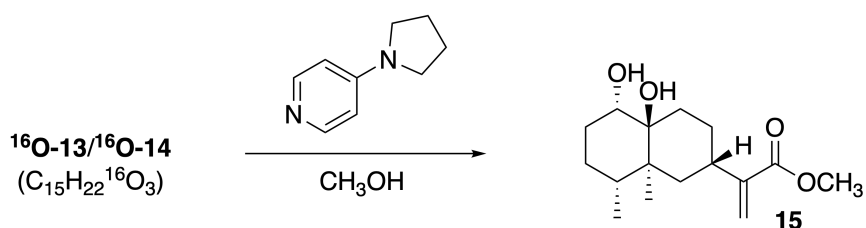
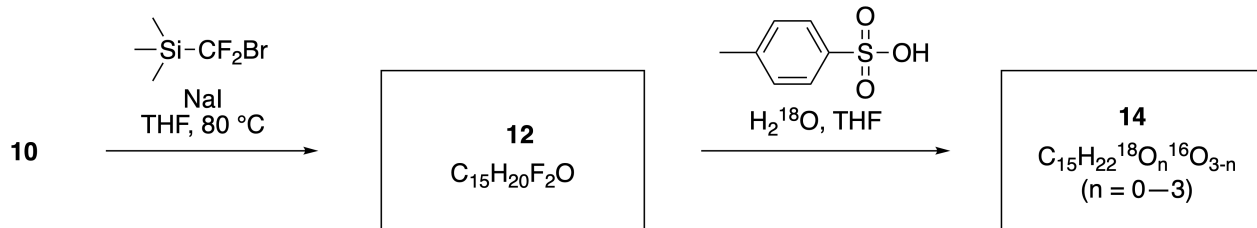
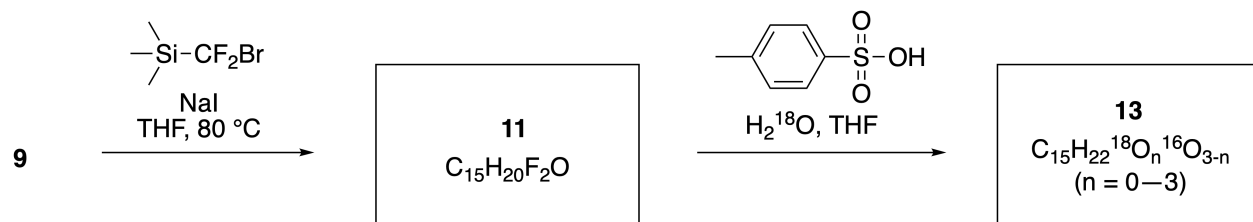
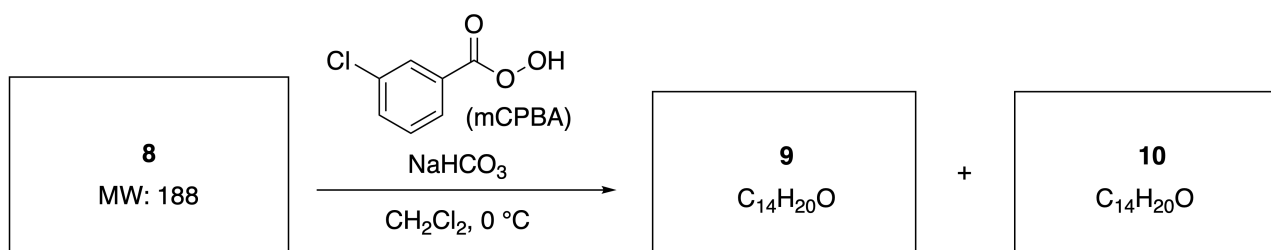
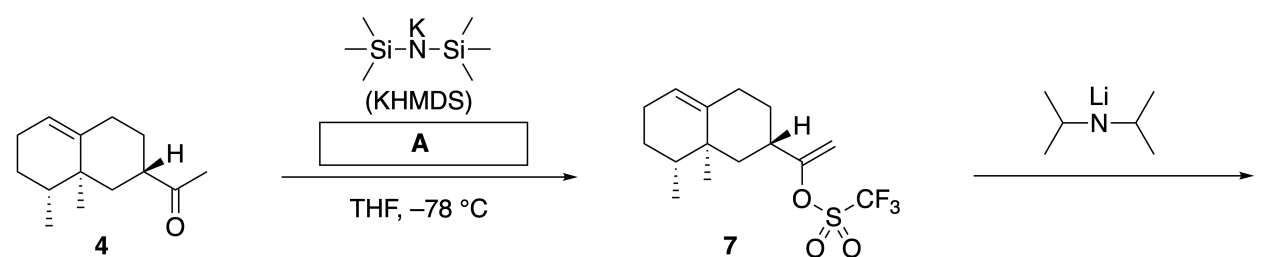
*Inula linariifolia*



**A.1** Narysuj wzory strukturalne **2** i **6** i tam, gdzie to jest konieczne, jednoznacznie określ stereochemię. 5pt

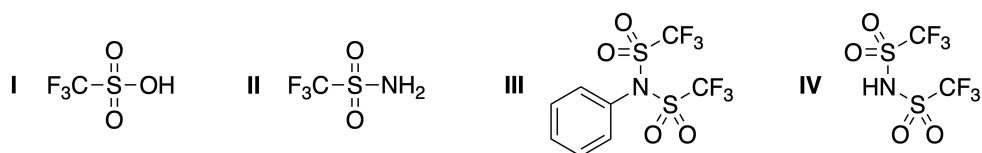
Następnie keton **4** jest przekształcany w ester **15**. Związek **8** (masa cząsteczkowa: 188) zachowuje wszystkie stereocentra występujące w **7**. Związki **9** i **10** mają pięć centrów stereogenicznych i nie zawierają po-

dwójnych wiązań węgiel-węgiel. Załóżmy, że do syntezy znakowanych  $^{18}\text{O}$ -lineariiifolianonów **13** i **14**, wychodząc odpowiednio z **11** i **12**, użyto nie  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ , lecz  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Związki **13** i **14** są izotopomerami znakowanymi  $^{18}\text{O}$ . Pomijając znakowanie izotopowe, zarówno **13** jak i **14** prowadzą do tego samego produktu **15** o identycznej stereochemii.



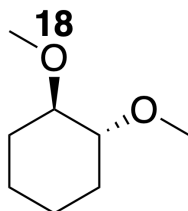
**A.2** Wybierz odpowiednią strukturę dla **A**.

2pt



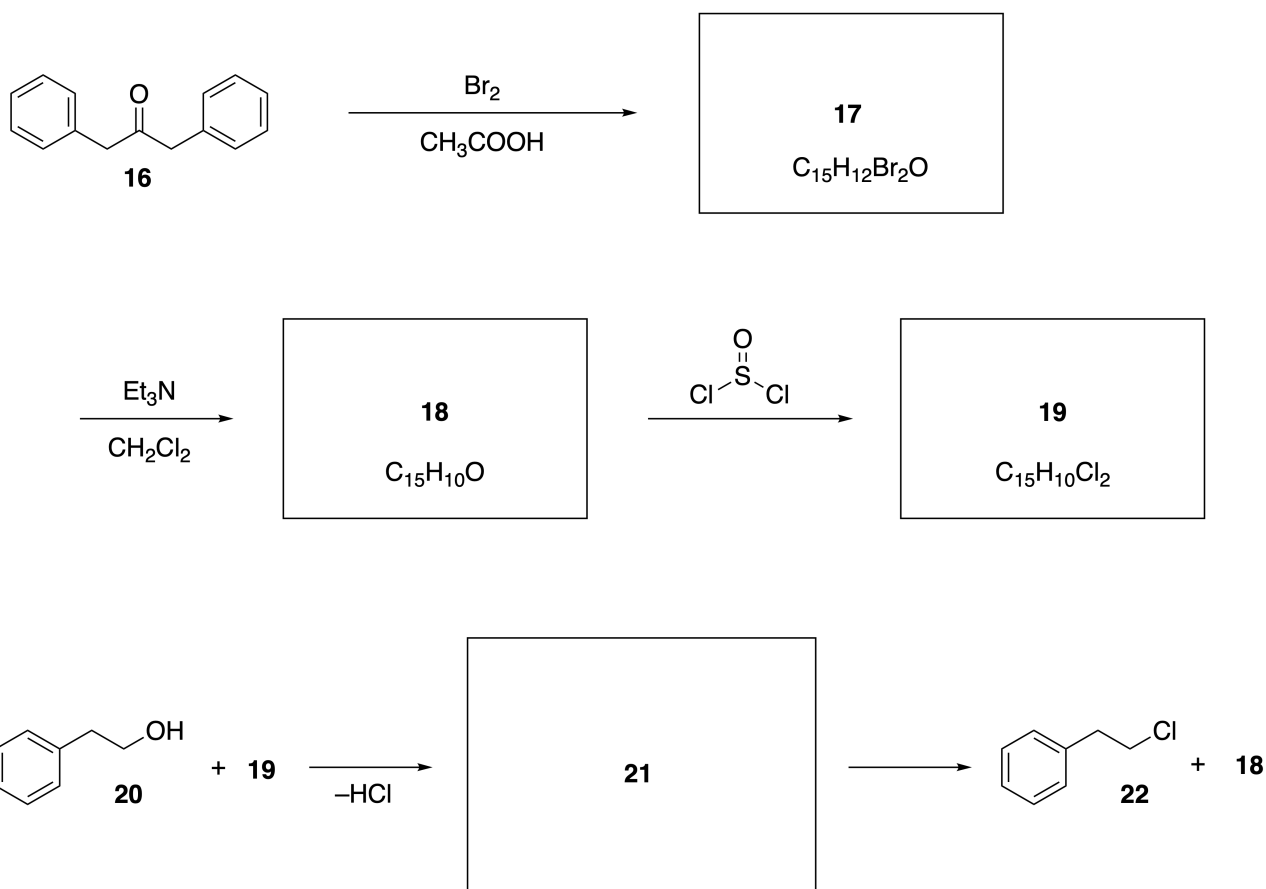
**A.3** Narysuj struktury **8-14** i tam, gdzie jest to konieczne, jednoznacznie określ stereochemię. 19pt

Wskaż również atomy  $^{18}\text{O}$  wprowadzone do **13** i **14**, tak jak pokazano na poniższym przykładzie.



**Część B**

Związek **19** jest syntetyzowany tak, jak pokazano poniżej. W odniesieniu do aromatyczności związków niebenzenowych, **19** może być stosowany jako aktywator alkoholi, a **20** został przekształcony w **22** poprzez produkt pośredni **21** o charakterze pary jonowej. Chociaż tworzenie **21** zostało zaobserwowane w NMR, **21** stopniowo rozkłada się tworząc **18** i **22**.



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 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** **Narysuj** struktury związków **17–19** i **21**. Nie jest konieczne określenie ich stereochemii. 10pt



POL-3 C-7 A-1

**A7-1**  
Polish (Poland)

## Zabawa z niebenzenowymi związkami aromatycznymi

### Część 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)





POL-3 C-7 A-3

**A7-3**  
Polish (Poland)

**Część B**

**B.1** (10 pt)

**17** (2 pt)

**18** (2 pt)

**19** (3 pt)

**21** (3 pt)

POL-3 C-8 C-1

**POL-3 C-8 C**  
Michał Lipiec

**ICHO**  
**Problem 8**  
**Cover sheet**

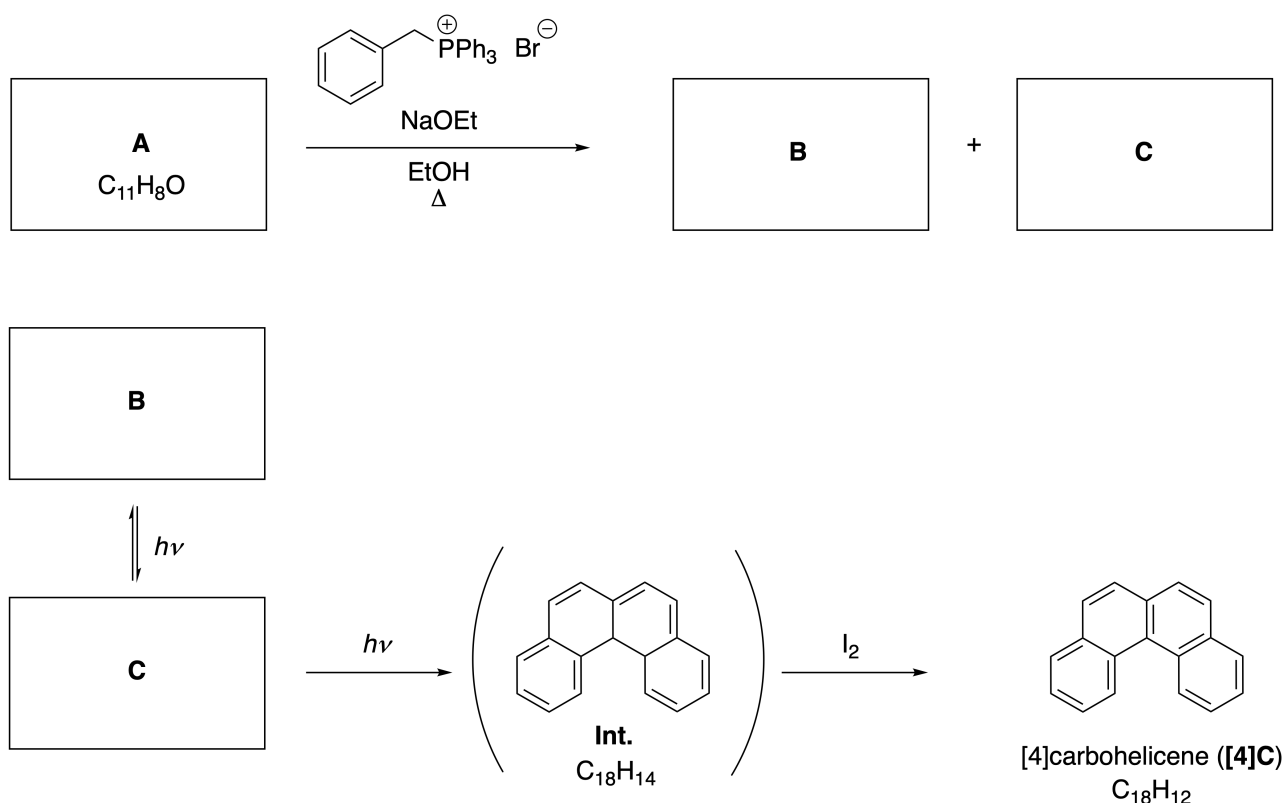
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

## Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

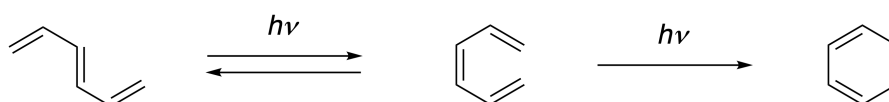
11 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Total
Points	9	3	7	3	4	<b>26</b>
Score						

### 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.

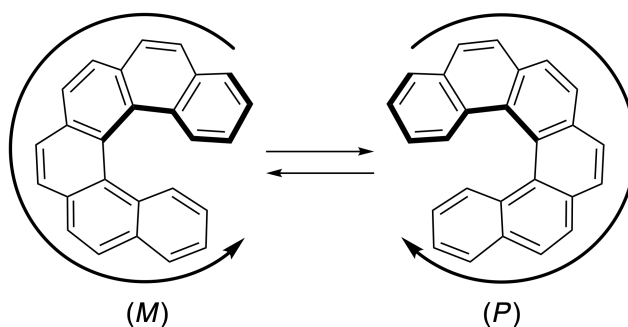


**Note:** For all of Question 8, please draw alternating single and double bonds in your answers to the problems as depicted in the examples of carbohelicene. Do not use circles for conjugated  $\pi$  systems.

**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  $^1\text{H}$  NMR chemical shifts of **D** are listed below. **Draw** the structure of **D**.  
[**D** ( $\delta$ , ppm in  $\text{CS}_2$ , r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)] 3pt

[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.

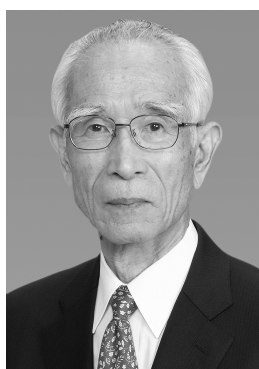
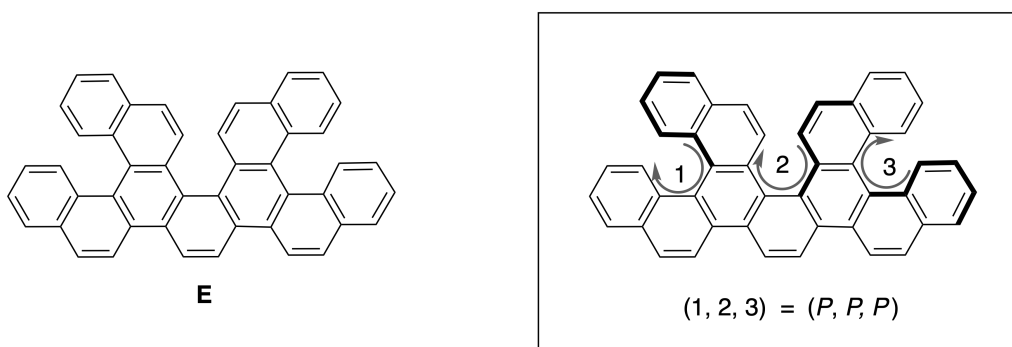
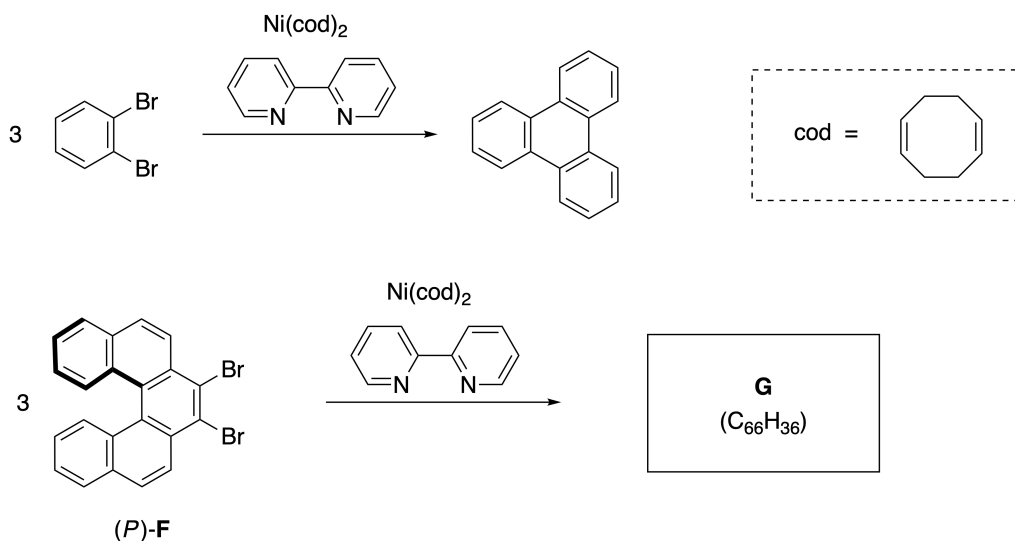


Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

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.

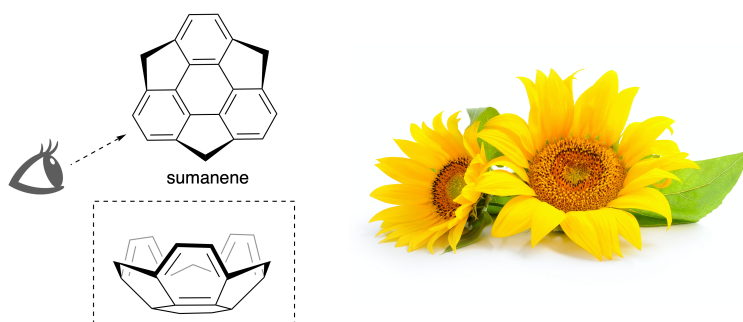


- A.3** The nickel-mediated trimerization of 1,2-dibromobenzene generates triphenylene. When the same reaction is applied to an enantiomer of **F**,  $(P)$ -**F**, multiple helicene **G** ( $C_{66}H_{36}$ ) is obtained. Given that interconversion between stereoisomers does not occur during the reaction, **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

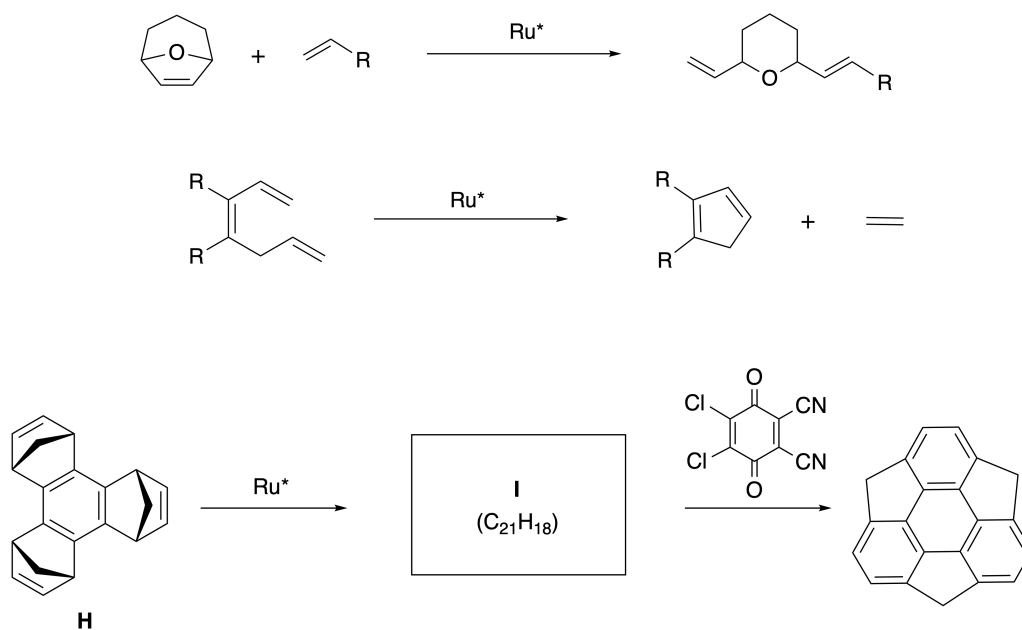


## Part B

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.

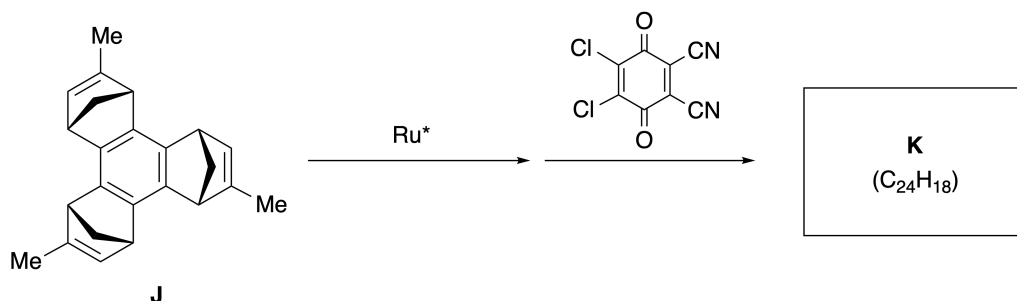


Representative metathesis reactions catalyzed by a ruthenium catalyst ( $\text{Ru}^*$ ) are shown below.



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

3pt



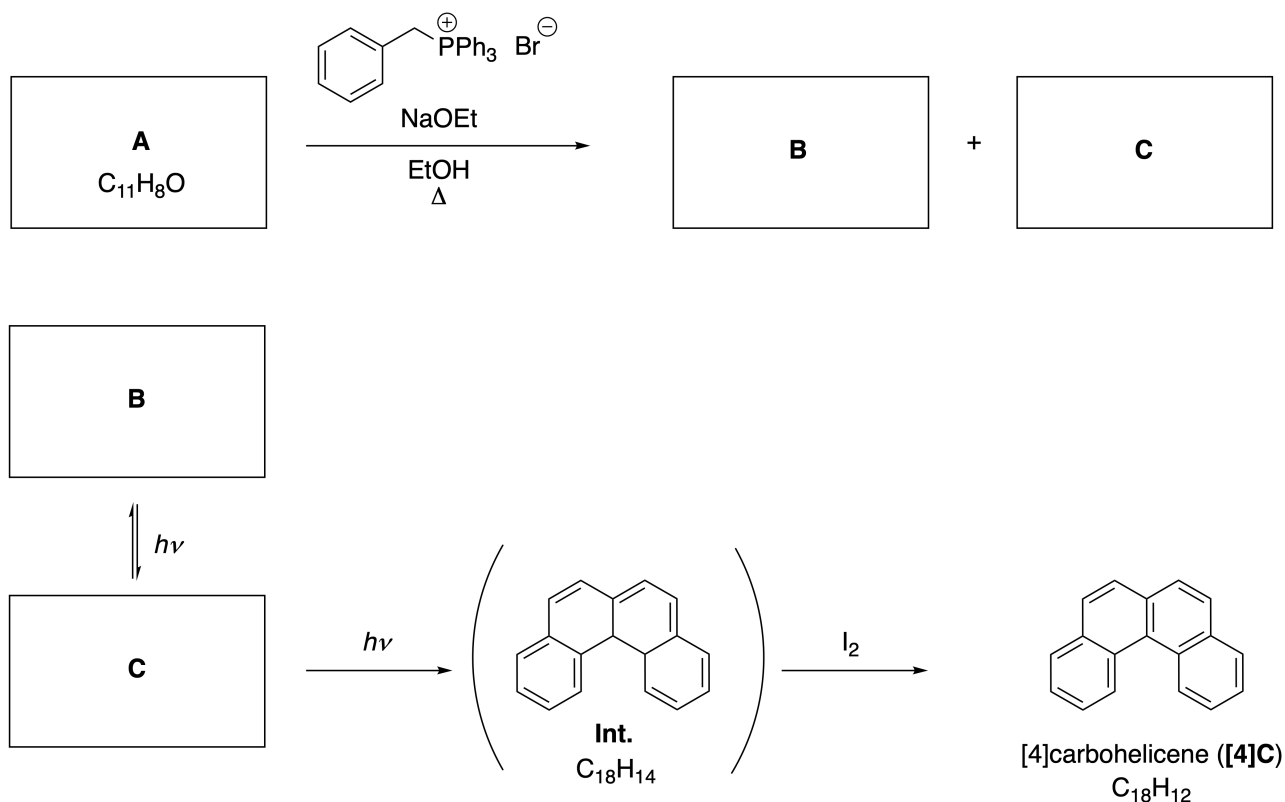
- B.2** Starting from the optically active precursor **J**, the same reaction sequence gives the optically active sumanene derivative **K**. The stereocenters in **J** suffer no inversion during the metathesis reaction. **Draw** the structure of **K** with the appropriate stereochemistry. 4pt

## Dynamiczne cząsteczki organiczne i ich chiralność

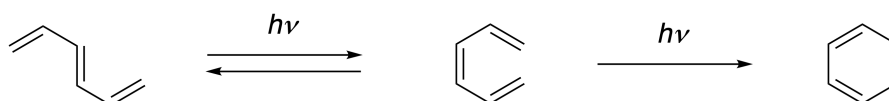
11 % całości punktów						
Pytanie	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	Suma
Punkty	9	3	7	3	4	26
Wynik						

### Część A

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne z kolejnymi orto-połączeniami nazywane są [n]karbohelicenami (gdzie n oznacza liczbę pierścieni sześciocząłonowych) (patrz poniżej). [4]Karbohelicen (**[4]C**) jest z dobrą wydajnością otrzymywany w reakcji fotochemicznej, tak jak pokazano poniżej, przebiegającej poprzez związek pośredni (**Int.**), który jest łatwo utleniany przez jod.



Ta reakcja fotochemiczna przebiega podobnie jak w następującym przykładzie.



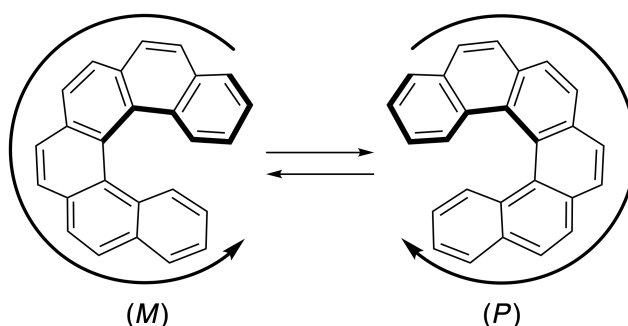


**Uwaga:** W przypadku wszystkich pytań w zadaniu 8, w odpowiedziach na pytania, proszę rysować naprzemienne wiązania pojedyncze i podwójne, tak jak pokazano na przykładach karbohelicenu. Nie należy używać kółek dla pokazywania sprzężonych układów  $\pi$ .

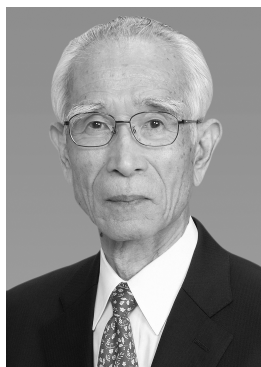
**A.1** Narysuj struktury związków **A-C**. Należy rozróżnić stereoizomery. 9pt

**A.2** Próby syntezy [5]karbohelicenu z tej samej soli fosfoniowej i odpowiedniego związku wyjściowego prowadziły do wytworzenia jedynie śladowych ilości [5]karbohelicenu, w zamian prowadząc do produktu **D** o masie cząsteczkowej o 2 Da mniejszej niż dla [5]karbohelicenu. Przesunięcia chemiczne  $^1\text{H}$  NMR dla **D** są zestawione poniżej. **Narysuj** strukturę związku **D**.  
[**D** ( $\delta$ , ppm w  $\text{CS}_2$ , temp. pokojowa), 8,85 (2H), 8,23 (2H), 8,07 (2H), 8,01 (2H), 7,97 (2H), 7,91 (2H)] 3pt

[5]- i większe [n]karboheliceny wykazują chiralność helikalną, a wzajemne przechodzenie jednego enancjomeru w drugi, w temperaturze pokojowej, jest bardzo powolne. Chiralność [n]karbohelicenów definiuje się jako (*M*) lub (*P*), jak pokazano poniżej.

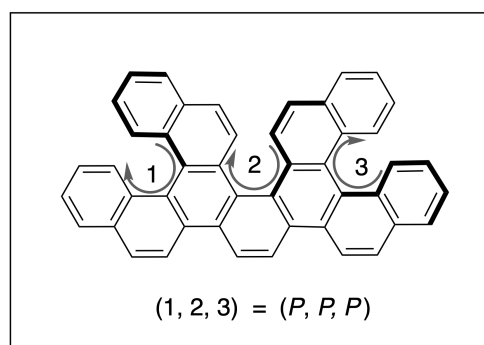
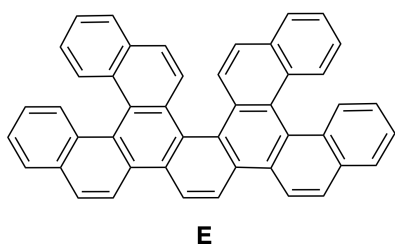


[n]Karboheliceny o *n* większym niż 4 mogą być rozdzielane na enancjomery za pomocą chromatografii z użyciem kolumn z chiralnym wypełnieniem - metody opracowanej prof. Yoshio Okamoto.

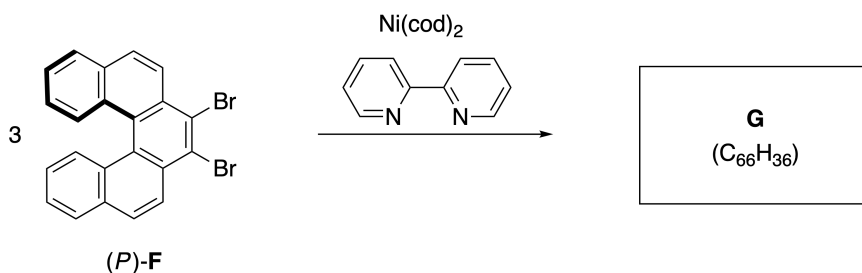
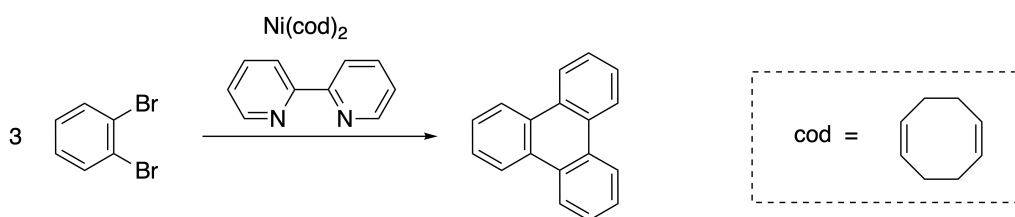


Zdjęcie dzięki uprzejmości: The Japan Prize Foundation

Wielokrotne heliceny są cząsteczkami, które zawierają dwie lub więcej struktur helicenopodobnych. Jeśli rozważymy chiralność helikalną wielokrotnego helicenu, to zawiera on kilka stereoizomerów. Na przykład związek **E** zawiera w jednej cząsteczce trzy ugrupowania [5]karbohelicenopodobne. Poniżej pokazany jest jeden ze stereoizomerów, opisany jako (*P, P, P*).

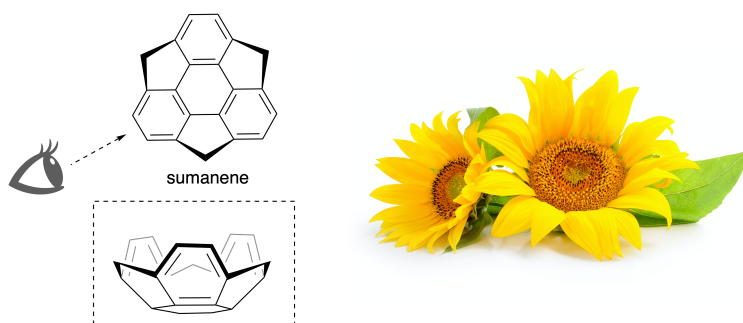


- A.3** W wyniku trimeryzacji 1,2-dibromobenzenu przy użyciu związków niklu powstaje trifenylen. Gdy tę samą reakcję zastosowano dla enancjomeru **F**, (*P*)-**F**, otrzymano wielokrotny helicen **G** ( $C_{66}H_{36}$ ). Przyjmując, że podczas tej reakcji nie zachodzą wzajemne przekształcenia pomiędzy stereoizomerami, **zidentyfikuj wszystkie** możliwe stereoizomery **G** powstające w tym procesie, bez powielania tych samych struktur. Jako odniesienie, jeden izomer powinien być narysowany całkowicie z chiralnością zdefiniowaną tak, jak w powyższym przykładzie, z numerycznymi oznaczeniami; pozostałe stereoizomery powinny być wymienione z numerami lokalizacji oraz etykietami *M* i *P*, zgodnie z tym samym sposobem numerowania. Na przykład, inne stereoizomery **E** powinny być wymienione jako (1, 2, 3) = (*P, M, P*), (*P, M, M*), (*P, P, M*), (*M, M, M*), (*M, M, P*), (*M, P, P*) oraz (*M, P, M*). 7pt

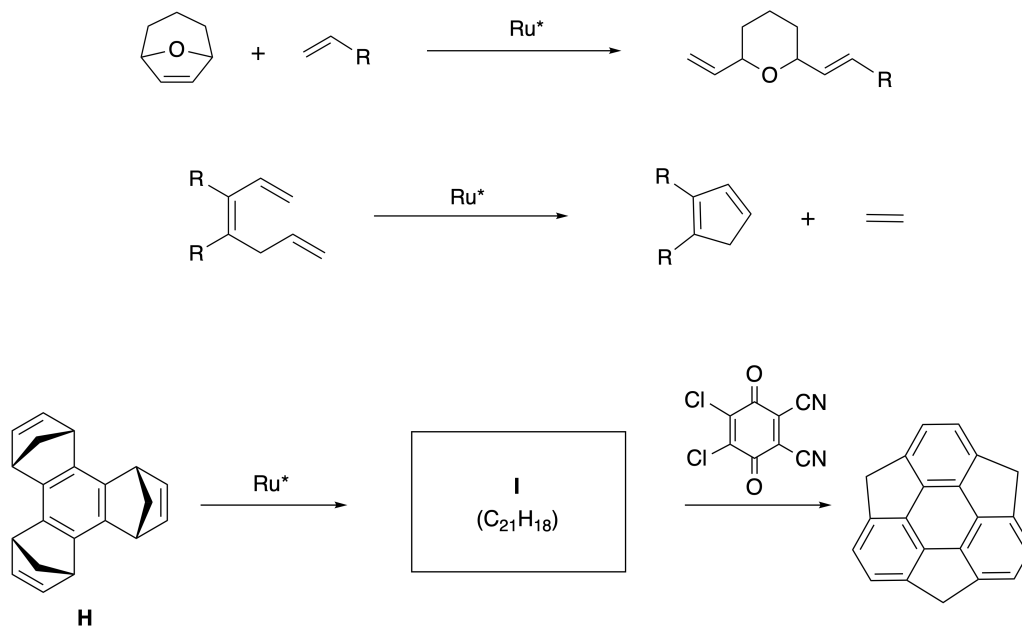


**Część B**

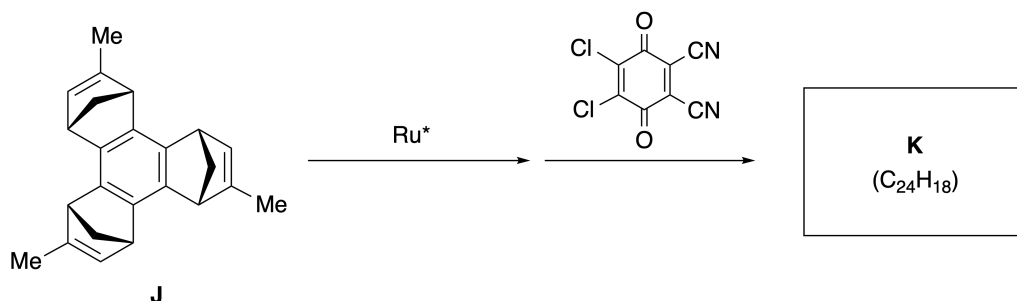
Sumanen to węglowodór w kształcie czaszy, który został opisany po raz pierwszy w Japonii w 2003 roku. Nazwa „sumanen” pochodzi od słowa „suman”, co w sanskrycie i hindi oznacza słońce. Syntezę sumanenu osiągnięto w wyniku sekwencji reakcji, które składają się z metatezy otwarcia i metatezy zamknięcia pierścienia.



Poniżej przedstawiono reprezentatywne reakcje metatezy katalizowane przez katalizator rutenowy (Ru\*).



**B.1** Narysuj strukturę związku pośredniego I (jego stereochemia nie jest wymagana). 3pt



- B.2** Wychodząc z optycznie aktywnego prekursora **J**, ta sama sekwencja reakcji prowadzi do optycznie aktywnej pochodnej sumanenu **K**. Podczas reakcji metatezy centra stereogeniczne w **J** nie ulegają inwersji. Narysuj strukturę **K** z uwzględnieniem właściwej stereochemii. 4pt



POL-3 C-8 A-1

**A8-1**  
Polish (Poland)

## Dynamiczne związki organiczne i ich chiralność

### Część A

**A.1** (9 pt)

**A** (3 pt)

**B** (3 pt)

**C** (3 pt)

**A.2** (3 pt)



POL-3 C-8 A-2

**A8-2**  
Polish (Poland)

**A.3** (7 pt)



POL-3 C-8 A-3

**A8-3**  
Polish (Poland)

**Część B**

**B.1** (3 pt)

**B.2** (4 pt)

POL-3 C-9 C-1

**POL-3 C-9 C**  
Michal Lipiec

**ICHO**  
**Problem 9**  
**Cover sheet**

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



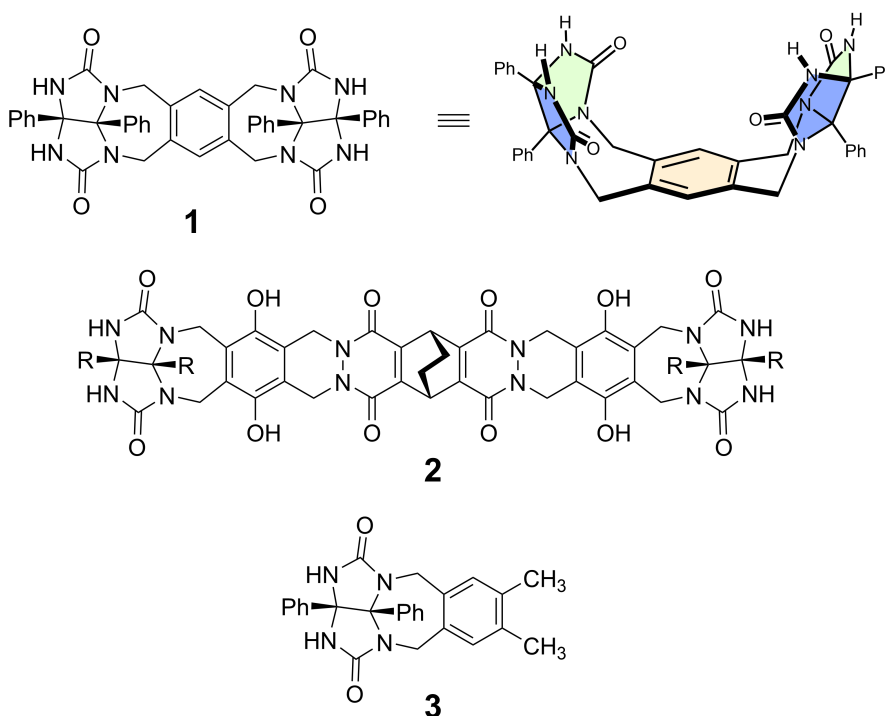
## Likes and Dislikes of Capsule

10 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	Total
Points	13	2	2	3	3	<b>23</b>
Score						

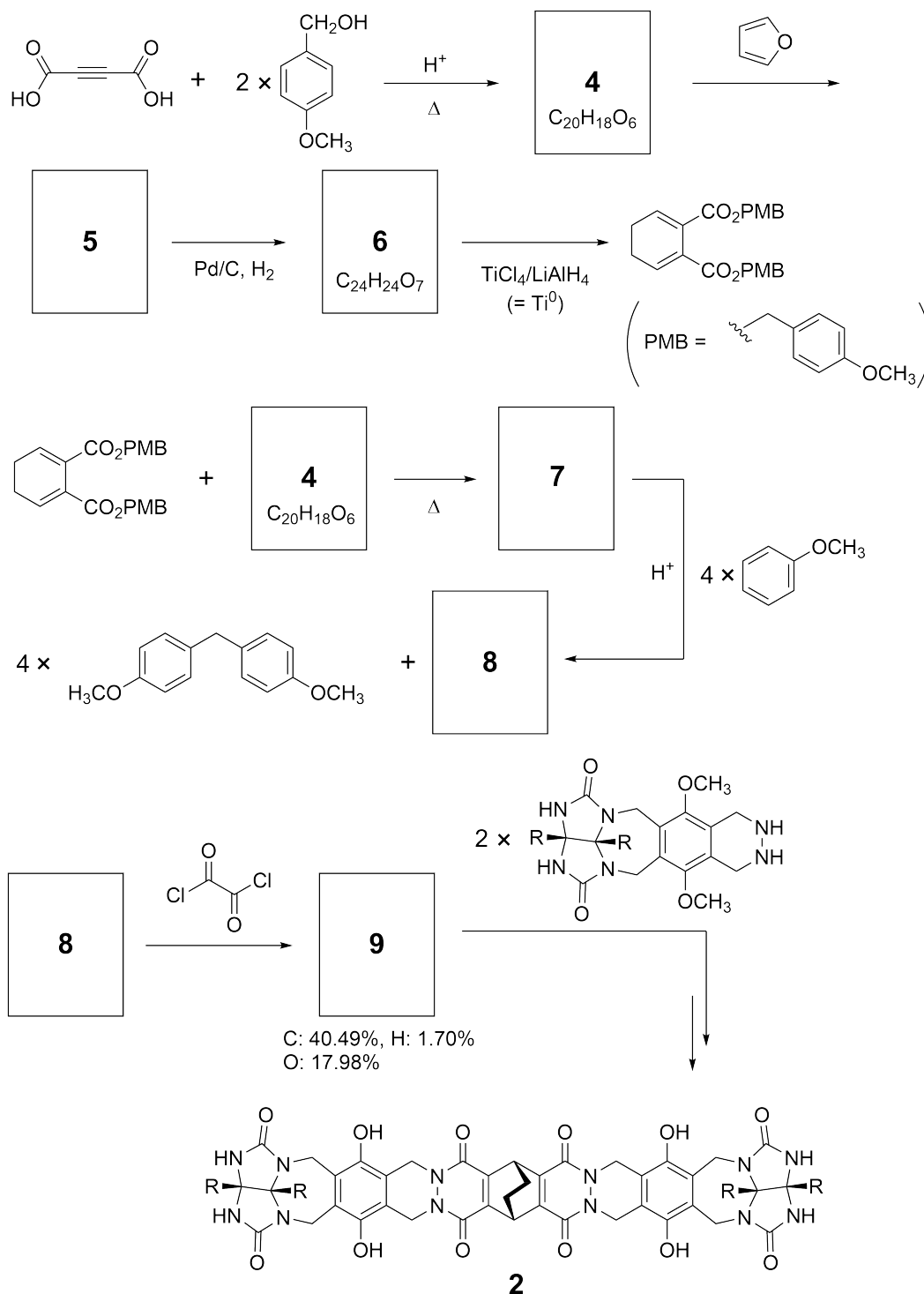
Good kids don't do this, but if you unseam a tennis ball, you can disassemble it into two U-shaped pieces.



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" as a substituent instead of drawing the whole structure of *p*-methoxybenzyl group shown in the scheme above. 13pt

In the mass spectrum of **1**, the ion peak corresponding to its dimer (**1<sub>2</sub>**) was clearly observed, whereas an ion peak for **3<sub>2</sub>** was not observed in the spectrum of **3**. In the <sup>1</sup>H NMR spectra of a solution of **1<sub>2</sub>**, 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 (**1<sub>2</sub>**). 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:

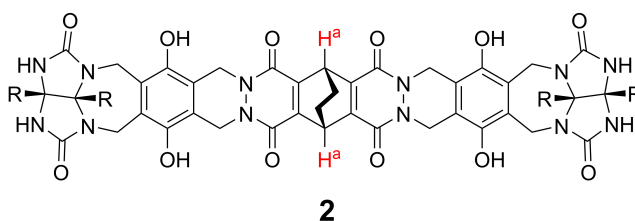


The equilibrium constant of the encapsulation of Z into  $1_2$  is given as below:

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

Encapsulation of a molecule into a capsule could be monitored by NMR spectroscopy. For example,  $1_2$  in  $C_6D_6$  gave different signals in the  $^1H$  NMR spectra before and after addition of  $CH_4$ .

Compound **2** also forms a rigid and larger dimeric capsule ( $2_2$ ). The  $^1H$  NMR spectrum of  $2_2$  was measured in  $C_6D_6$ ,  $C_6D_5F$ , and a  $C_6D_6/C_6D_5F$  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.



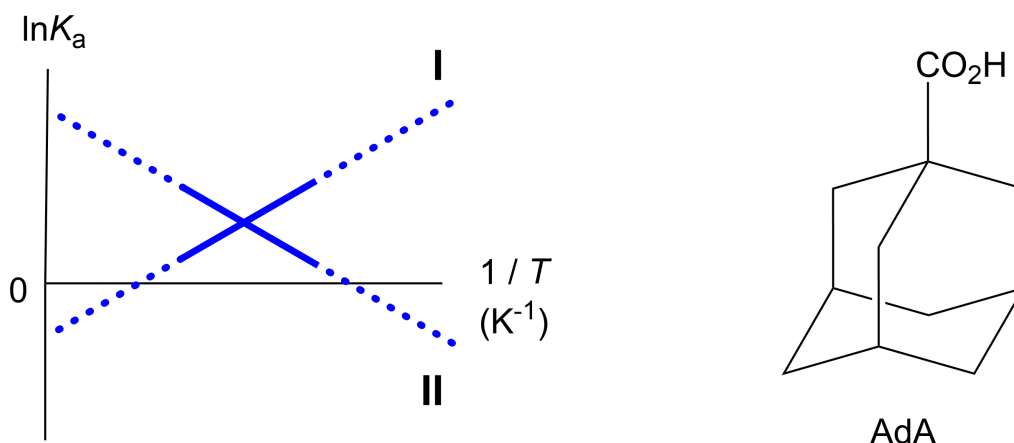
solvent	$\delta$ (ppm) of $H^a$
$C_6D_6$	4.60
$C_6D_5F$	4.71
$C_6D_6 / C_6D_5F$	4.60, 4.71, 4.82

**A.4 Determine** the number of  $C_6D_6$  and  $C_6D_5F$  molecules encapsulated in  $2_2$  giving 3pt each  $H^a$  signal.

$^1\text{H}$  NMR measurements in  $\text{C}_6\text{D}_6$  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  $\text{CH}_4$  and  $\mathbf{1}_2$  given as eq (2) at various temperatures in  $\text{C}_6\text{D}_6$  were also determined by  $^1\text{H}$  NMR measurements. The plots of the two association constants (as  $\ln K_a$  vs  $1/T$ ) are shown below.



No  $\text{C}_6\text{D}_6$  molecule is encapsulated in  $\mathbf{1}_2$ . In line **II**, the entropy change ( $\Delta S$ ) is ( 1 ) and enthalpy change ( $\Delta H$ ) 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)	$\Delta S$	$\Delta H$
(4)	$\mathbf{1}_2$ and $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ and AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ and $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ and AdA

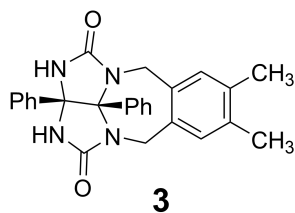
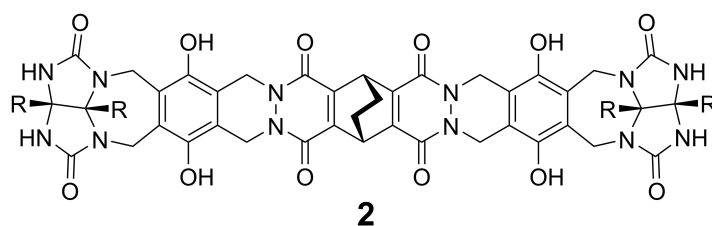
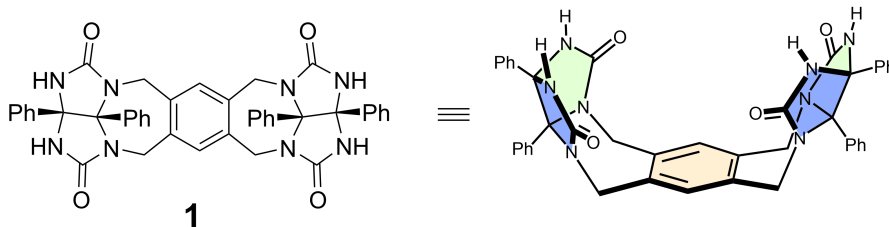
## Blaski i cienie kapsułek

10 % całości punktów						
Pytanie	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	Suma
Punkty	13	2	2	3	3	<b>23</b>
Wynik						

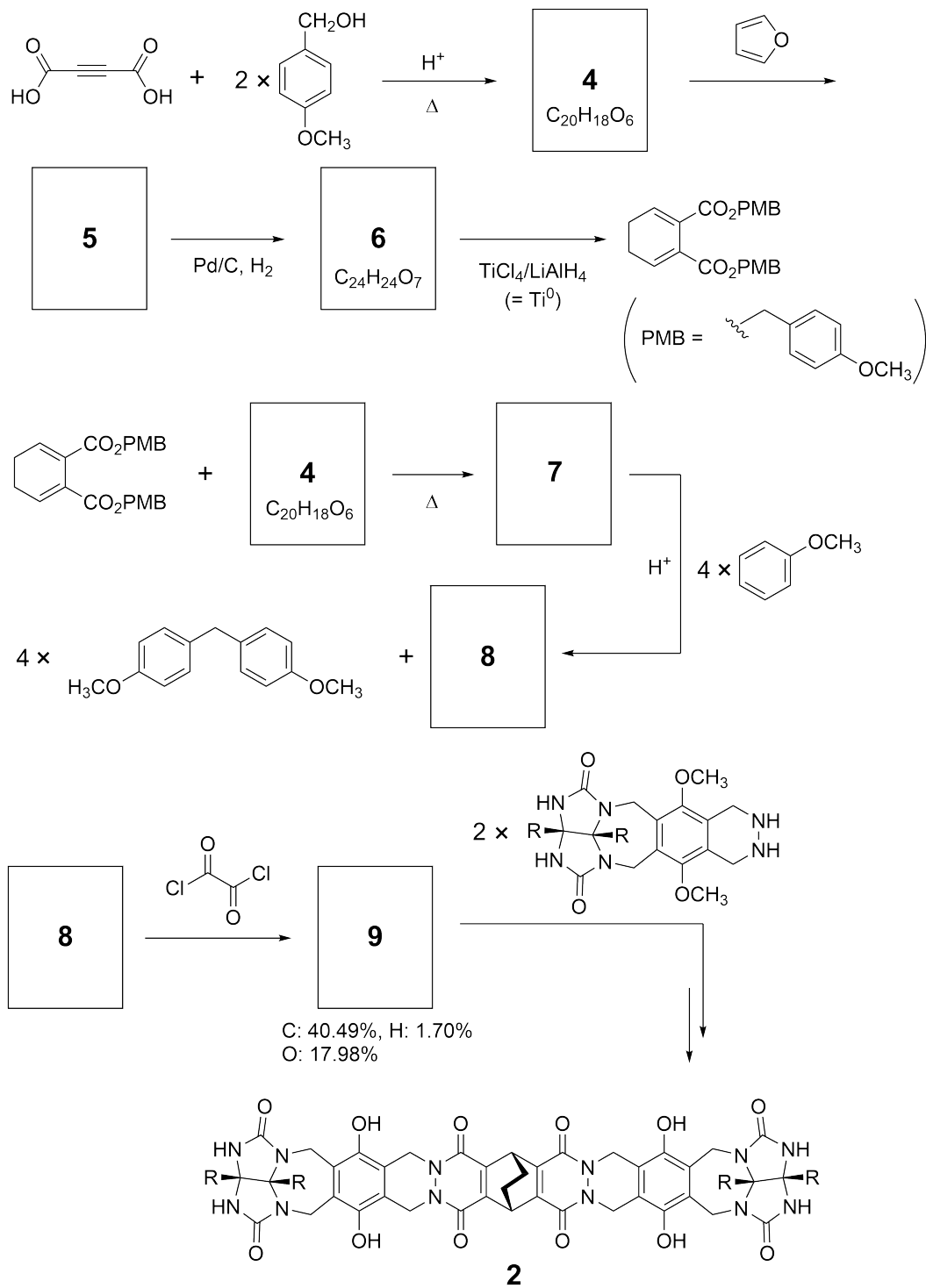
Dobre dzieci tego nie robią, ale jeśli rozetniesz piłkę tenisową, możesz ją rozłożyć na dwie części w kształcie litery U.



Na podstawie tego pomysłu zostały zsyntetyzowane związki **1** i **2** jako cząsteczki o kształcie litery U i o różnych rozmiarach. Związek **3** przygotowano jako porównawczy dla związku **1** i zbadano ich zdolność do kapsułkowania.



Schemat syntezy prowadzącej do związku **2** jest pokazany poniżej. Skład pierwiastkowy związku **9**: C; 40,49%, H; 1,70%, i O; 17,98% masowy.



**A.1** **Narysuj** struktury związków **4-9**; można pominąć stereochemię. Zamiast rysować całą strukturę grupy p-metoksybenzylowej użyj skrótu "PMB" dla tego podstawnika, tak jak pokazano na powyższym schemacie. 13pt





POL-3 C-9 Q-4

**Q9-4**

Polish (Poland)

W widmie masowym związku **1**, pik jonu odpowiadający jego dimerowi ( $1_2$ ) był wyraźnie widoczny, natomiast w widmie związku **3** nie obserwuje się piku jonu dla  $3_2$ . W widmie  $^1\text{H}$  NMR roztworu  $1_2$ , zaobserwowano, że wszystkie protony NH pochodzące od **1** są równocenne chemicznie, a ich przesunięcie chemiczne było znacząco różne od przesunięcia protonów NH w związku **3**. Te dane wskazują, że między ugrupowaniami NH w związku **1** i atomami **X** drugiej cząsteczki **1** powstają wiązania wodorowe, tworząc dimeryczną kapsułkę.

<b>A.2</b>	<b>Zakreśl</b> kółkiem wszystkie odpowiednie atom/atomy <b>X</b> w związku <b>1</b> .	2pt
------------	---	-----

<b>A.3</b>	<b>Podaj</b> liczbę wiązań wodorowych w dimerycznej kapsule ( $1_2$ ).	2pt
------------	--	-----

Dimeryczna kapsułka związku **1** ( $1_2$ ) ma wewnętrzną przestrzeń, w której można zamknąć (ang. *encapsulate*) odpowiednio małą cząsteczkę Z. To zjawisko można opisać następującym równaniem:

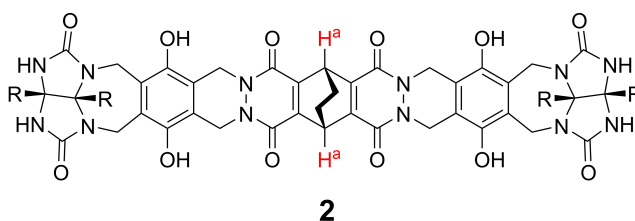


Stała równowagi enkapsulacji (zamykania) Z w  $1_2$  jest podana poniżej:

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

Zamykanie (enkapsulacja) cząsteczki w kapsułce można monitorować za pomocą spektroskopii NMR. Na przykład,  $1_2$  w  $C_6D_6$ , daje różne sygnały w widmach  $^1H$  NMR przed i po dodaniu  $CH_4$ .

Związek **2** również tworzy sztywną i większą dimeryczną kapsułkę ( $2_2$ ). Widmo  $^1H$  NMR  $2_2$  zostało zmierzony w  $C_6D_6$ ,  $C_6D_5F$  i mieszaninie rozpuszczalników  $C_6D_6/C_6D_5F$  przy zachowaniu stałości wszystkich pozostałych warunków pomiaru. Przesunięcia chemiczne dla protonu  $H^a$  w **2** w powyższych rozpuszczalnikach są zestawione poniżej. Nie zaobserwowano żadnych innych sygnałów z  $H^a$  w **2**, z wyjątkiem wymienionych. Załóż, że wewnątrz kapsułki jest zawsze wypełnione największą możliwą liczbą cząsteczek rozpuszczalnika i że każdy sygnał odpowiada danej substancji wypełniającej kapsułkę.



Rozpuszczalnik	$\delta$ (ppm) dla $H^a$
$C_6D_6$	4,60
$C_6D_5F$	4,71
$C_6D_6 / C_6D_5F$	4,60, 4,71, 4,82

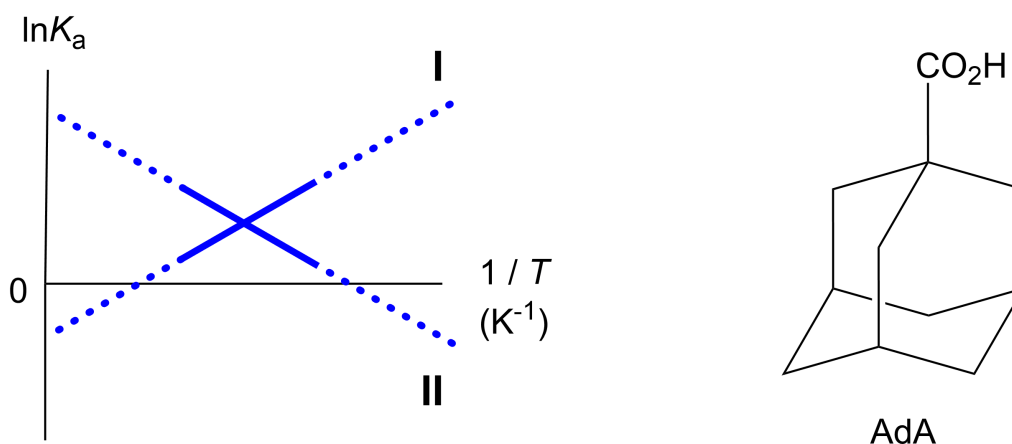
**A.4** Wyznacz liczbę cząsteczek  $C_6D_6$  i  $C_6D_5F$  zamkniętych (enkapsulowanych) w  $2_2$  3pt  
będących źródłem każdego podanego sygnału  $H^a$ .

Pomiary  $^1\text{H}$  NMR w  $\text{C}_6\text{D}_6$  wykazały, że  $\mathbf{2}_2$  może inkorporować jedną cząsteczkę kwasu 1-adamantanokarboksylowego (AdA), a stałe asocjacji ( $K_a$ ) które są podane poniżej, zostały określone dla różnych temperatur.

$[\text{solvent@}\mathbf{2}_2]$  odnosi się do rodzaju wypełnienia zawierającego jedną lub więcej cząsteczek rozpuszczalnika.

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

Podobnie określono, za pomocą pomiarów  $^1\text{H}$  NMR, wartości  $K_a$  dla  $\text{CH}_4$  i  $\mathbf{1}_2$  podane w równaniu (2) w różnych temperaturach w  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Wykresy dwóch stałych asocjacji (jak  $\ln K_a$  vs  $1/T$ ) zostały przedstawione poniżej.



Żadna cząsteczka  $\text{C}_6\text{D}_6$  nie jest zamykana w  $\mathbf{1}_2$ . Dla linii **II**, zmiana entropii ( $\Delta S$ ) jest (1) i zmiana entalpii ( $\Delta H$ ) jest (2), co wskazuje, że siłą napędową enkapsulacji dla linii **II** jest (3). Dlatego linia **I** odpowiada (4), a linia **II** odpowiada (5).

**A.5** **Wybierz** prawidłowe określenia wypełniające luki (1)–(5) w zdaniu, spośród wariantów A i B. 3pt

	A	B
(1)	dodatnia	ujemna
(2)	dodatnia	ujemna
(3)	$\Delta S$	$\Delta H$
(4)	$\mathbf{1}_2$ i $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ i AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ i $\text{CH}_4$	$\mathbf{2}_2$ i AdA



POL-3 C-9 A-1

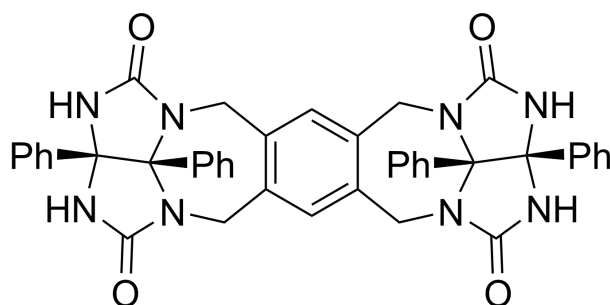
**A9-1**  
Polish (Poland)

## Blaski i cienie kapsulek

**A.1** (13 pt)

<b>4</b> (2 pt)	<b>5</b> (3 pt)
<b>6</b> (2 pt)	<b>7</b> (2 pt)
<b>8</b> (2 pt)	<b>9</b> (2 pt)

**A.2** (2 pt)



**A.3** (2 pt)

**A.4** (3 pt)

$\delta$ (ppm) dla H <sup>a</sup>	liczba C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	liczba C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

**A.5** (3 pt)

(1) : \_\_\_\_\_ (2) : \_\_\_\_\_ (3) : \_\_\_\_\_

(4) : \_\_\_\_\_ (5) : \_\_\_\_\_