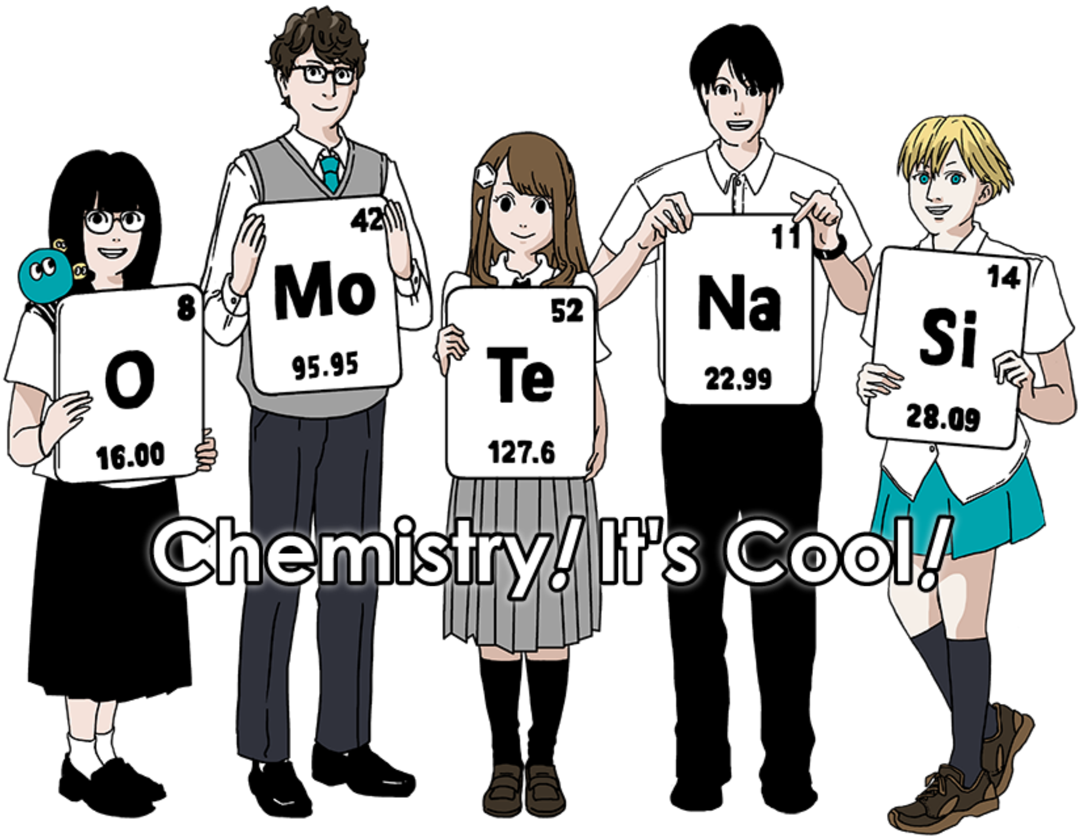
IChO
General instructions
Cover sheet

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



กติกาการแข่งขัน

- เขียนคำตอบด้วยปากกาเท่านั้น
- สามารถใช้เครื่องคิดเลขที่ไม่สามารถลงโปรแกรมได้
- โจทย์มีทั้งหมด **9 ข้อ**
- สามารถเลือกทำข้อไหนก่อนก็ได้
- มีเวลา **5 ชั่วโมง** ในการทำข้อสอบ
- เริ่มทำข้อสอบเมื่อมีการให้สัญญาณ **เริ่มทำข้อสอบ (START)**
- เขียนคำตอบด้วยปากกาลงในกล่องคำตอบของแต่ละข้อใน**กระดาษคำตอบ** ให้ใช้ด้านหลังของกระดาษข้อสอบ-ในการทด ในกรณีที่คำตอบอยู่นอกกล่องคำตอบจะไม่ถูกนำมาคิดคะแนน
- จงแสดงวิธีทำในกล่องคำตอบ ตามที่ได้ระบุในแต่ละข้อ จะให้คะแนนเต็มกับคำตอบที่ถูกต้องซึ่งมาพร้อมกับวิธีทำ
- ผู้คุมสอบจะประกาศ**เตือน 30 นาที** ก่อนให้คำสั่ง **หมดเวลา (STOP)**
- **หยุดทำข้อสอบทันที**เมื่อได้รับ คำสั่ง **หมดเวลา** ในกรณีที่ฝ่าฝืนจะถูกปรับคะแนนเป็นศูนย์
- สามารถขอข้อสอบฉบับภาษาอังกฤษเพื่อพิจารณาข้อมูลเท่านั้น
- ห้ามออกจากห้องสอบก่อนได้รับอนุญาต ในกรณีต้องการความช่วยเหลือ (เครื่องคิดเลขเสีย หรือต้องการเข้าห้องน้ำ หรือกรณีอื่นๆ) ให้ยกมือและรอผู้คุมสอบเข้ามาให้ความช่วยเหลือ

GOOD LUCK!

Problems and Grading Information

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

Physical Constants and Equations

Constants

Speed of light in vacuum	$c = 2.99792458 \times 10^{8}$ m s^{-1}
Planck constant	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}$ J s
Elementary charge	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}$ C
Electron mass	$m_\mathrm{e} = 9.10938370 \times 10^{-31}$ kg
Electric constant (permittivity of vacuum)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}$ F m^{-1}
Avogadro constant	$N_\mathrm{A} = 6.02214076 \times 10^{23}$ mol^{-1}
Boltzmann constant	$k_\mathrm{B} = 1.380649 \times 10^{-23}$ J K^{-1}
Faraday constant	$F = N_\mathrm{A} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}$ C mol^{-1}
Gas constant	$R = N_\mathrm{A} \times k_\mathrm{B} = 8.31446261815324$ J K^{-1} mol^{-1} $= 8.2057366081 \times 10^{-2}$ L atm K^{-1} mol^{-1}
Unified atomic mass unit	$u = 1$ Da $= 1.66053907 \times 10^{-27}$ kg
Standard pressure	$p = 1$ bar $= 10^{5}$ Pa
Atmospheric pressure	$p_\mathrm{atm} = 1.01325 \times 10^{5}$ Pa
Zero degree Celsius	$0\,^\circ$C $= 273.15$ K
Ångstrom	1 Å $= 10^{-10}$ m
Picometer	1 pm $= 10^{-12}$ m
Electronvolt	1 eV $= 1.602176634 \times 10^{-19}$ J
Part-per-million	1 ppm $= 10^{-6}$
Part-per-billion	1 ppb $= 10^{-9}$
Part-per-trillion	1 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	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$, where F is the electrostatic force, $k_\mathrm{e}(\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ is Coulomb's constant, q_1 and q_2 are the magnitudes of the charges, and r is the distance between the charges.
The first law of thermodynamics	$\Delta U = q + w$, where ΔU is the change in the internal energy, q is the heat supplied, w is the work done.
Enthalpy H	$H = U + PV$
Entropy based on Boltzmann's principle S	$S = k_\mathrm{B} \ln W$, where W is the number of microstates.
The change of entropy ΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$, where q_rev is the heat for the reversible process.
Gibbs free energy G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, where K is the equilibrium constant, z is the number of electrons, E° is the standard electrode potential.
Reaction quotient Q	$\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + RT \ln Q$ For a reaction $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c [\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a [\mathrm{B}]^b}$, where [A] is the concentration of A.

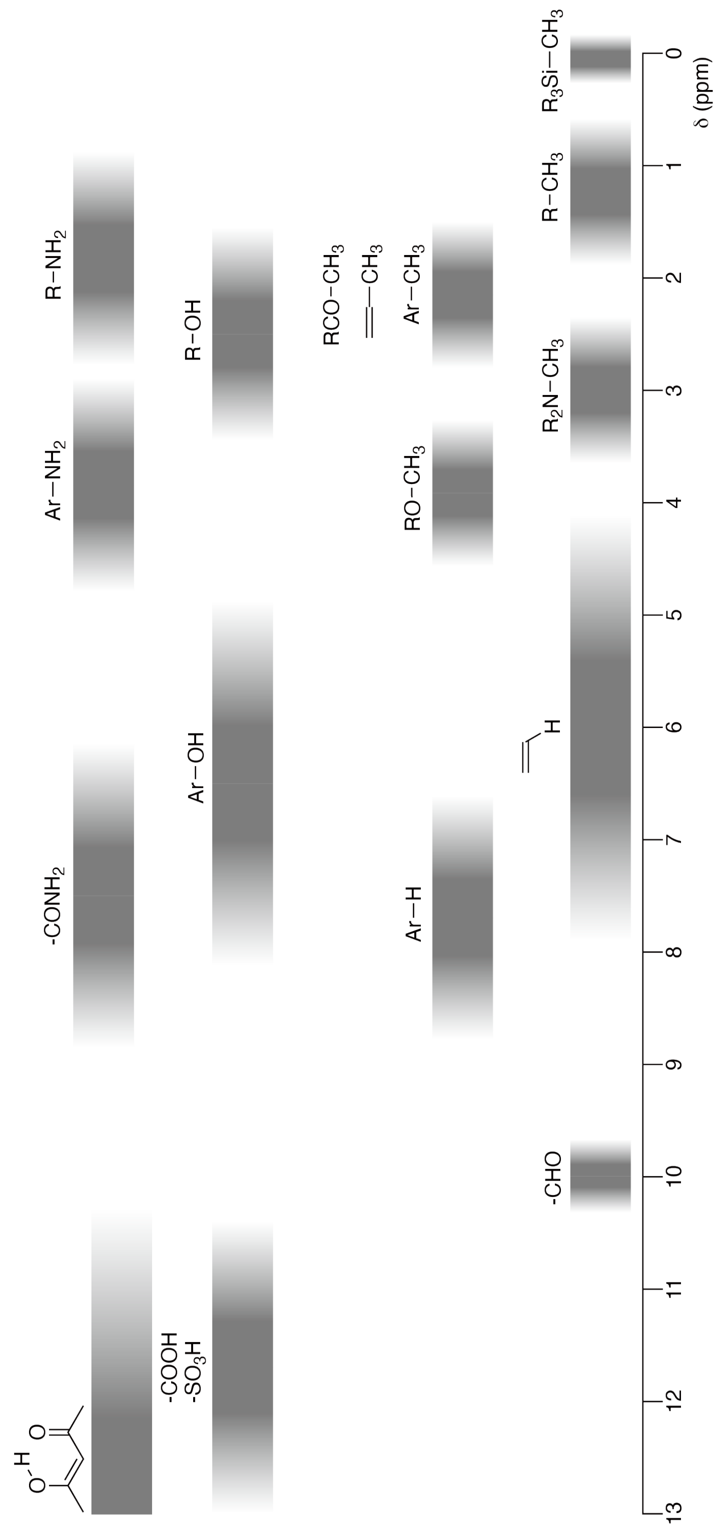
Heat change Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$, where c_{m} is the temperature-independent molar heat capacity.
Nernst equation for redox reaction	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$, where C_{ox} is the concentration of oxidized substance, C_{red} is the concentration of reduced substance.
Arrhenius equation	$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, where k is the rate constant, A is the pre-exponential factor, E_a is the activation energy. $\exp(x) = e^x$
Lambert–Beer equation	$A = \varepsilon lc$, where A is the absorbance, ε is the molar absorption coefficient, l is the optical path length, c is the concentration of the solution.
Henderson–Hasselbalch equation	For an equilibrium $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$, where equilibrium constant is K_{a}, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Energy of a photon	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, where ν is the frequency, λ is the wavelength of the light.
The sum of a geometric series	When $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
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					Key: 113 Nh Nihonium [278]	atomic number Symbol name atomic weight [in parenthesis for the radioactive element]					5 B Boron 10.814	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.306											13 Al Aluminium 26.982	14 Si Silicon 28.085	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.068	17 Cl Chlorine 35.452	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.630	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.95	43 Tc Technetium [99]	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.760	52 Te Tellurium 127.60	53 I Iodine 126.904	54 Xe Xenon 131.293
55 Cs Caesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 La-Lu Lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.217	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.384	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.98	84 Po Polonium [210]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 Ac-Lr Actinoids	104 Rf Rutherfordium [267]	105 Db Dubnium [268]	106 Sg Seaborgium [271]	107 Bh Bohrium [272]	108 Hs Hassium [277]	109 Mt Meitnerium [276]	110 Ds Darmstadtium [281]	111 Rg Roentgenium [280]	112 Cn Copernicium [285]	113 Nh Nihonium [278]	114 Fl Flerovium [289]	115 Mc Moscovium [289]	116 Lv Livermorium [293]	117 Ts Tennessine [293]	118 Og Oganesson [294]

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]

[1]H NMR Chemical Shifts



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

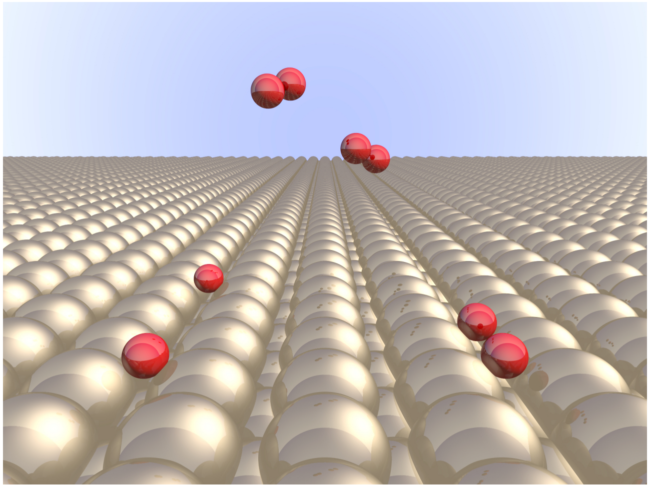
IChO
Problem 1

Cover sheet

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

Hydrogen at a Metal Surface

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



ไฮโดรเจนถูกคาดหวังให้เป็นแหล่งพลังงานแห่งอนาคตที่จะมาทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิล (fossil fuel) เราจะมาพิจารณากระบวนการกักเก็บไฮโดรเจน (hydrogen storage) ในโลหะ ที่เกี่ยวข้องกับเทคโนโลยีการกักเก็บและการขนส่งไฮโดรเจนกัน

Part A

ในระหว่างที่ไฮโดรเจนถูกกลืน (absorb) เข้าไปในเนื้อโลหะ (bulk of metal) ผ่านทางผิวหน้า (surface) เราจำเป็นต้องพิจารณาการดูดซับของไฮโดรเจนบนพื้นผิวโลหะก่อนเป็นลำดับแรก $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$ ซึ่ง (g) และ (ad) แทนสถานะแก๊ส และ ที่ถูกดูดซับ (adsorbed) ตามลำดับ โมเลกุลไฮโดรเจน (H_2) ที่เคลื่อนตัวถึงผิวหน้าโลหะ (M) จะแตกตัวออกบนพื้นผิวและถูกดูดซับในรูป H atoms (Fig. 1) พลังงานศักย์ของโมเลกุล H_2 ขึ้นกับตัวแปรสองตัว คือ ระยะห่างระหว่างอะตอม (d) และ ความสูงที่วัดห่างจากอะตอมโลหะบนผิวหน้า (z) สมมติให้ แกนเชื่อมระหว่างอะตอมไฮโดรเจนทั้งสองอยู่ในแนวขนานกับผิวหน้า และ จุดศูนย์ถ่วง (center of gravity) ของโมเลกุลอยู่บนเส้นประแนวตั้งใน Fig. 1 อยู่เสมอ ส่วน Fig. 2 แสดงพล็อตบอกเส้นชั้นความสูง (contour plot) ของพลังงานศักย์สำหรับการแตกตัวบนพื้นผิว ตัวเลขที่กำกับแสดงค่าพลังงานศักย์ในหน่วยกิโลจูลต่อโมลของ H_2 ระยะห่างระหว่างเส้นทึบ (solid line) คือ 20 kJ mol^{-1} ระยะห่างระหว่างเส้นประ (dashed line) คือ 100 kJ mol^{-1} และระยะห่างระหว่างเส้นทั้งสองแบบนั้น คือ 80 kJ mol^{-1} ไม่ต้องคำนึงถึงพลังงานจุดศูนย์ (zero-point energy) ของการสั่น

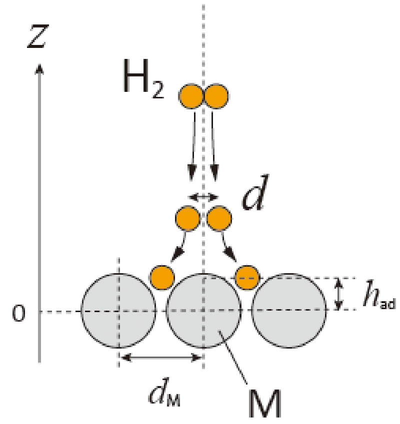


Fig.1 นิยามของตัวแปรต่าง ๆ (ภาพวาดไม่เป็นไปตามสัดส่วน, not to scale)

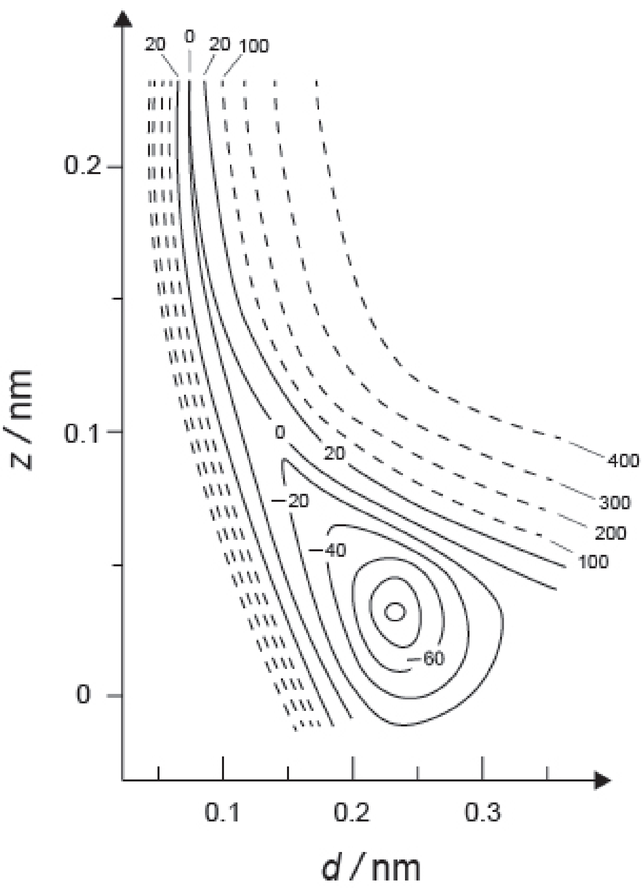


Fig.2

A.1 **<u>เลือก</u>** จาก A–G ค่าที่ใกล้เคียงที่สุด สำหรับแต่ละข้อ (i) – (iii) 6pt

(i) ระยะห่างระหว่าง อะตอมในโมเลกุล H_2 ที่สถานะแก๊ส
(ii) ระยะห่างระหว่าง อะตอมโลหะ (d_M ใน Fig. 1)
(iii) ระยะห่างระหว่าง อะตอม H ที่ถูกดูดซับบนผิวโลหะ (h_{ad} ใน 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 **<u>เลือก</u>** จาก A–H ค่าที่ใกล้เคียงที่สุด สำหรับแต่ละข้อ (i) – (ii) 4pt

(i) พลังงานที่จำเป็นต้องใช้ในการแตก (dissociation) โมเลกุล H_2 ให้เป็น H ในสถานะแก๊ส [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
(ii) พลังงานที่คายออกมาจากการดูดซับของโมเลกุล H_2 [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

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

Part B

อะตอมไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับจะถูกกลืน (absorb) เข้าไปในเนื้อโลหะ หรือ รวมตัวกันใหม่แล้วหลุดออก (desorb) กลับไปอยู่ในสถานะแก๊ส ดังแสดงในปฏิกิริยา (1a) และ (1b) H(ab) แทนอะตอมไฮโดรเจนที่ถูกกลืนเข้าไปในเนื้อโลหะ

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

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

อัตราการเกิดปฏิกิริยาสำหรับ การดูดซับ (adsorption) การหลุดออก (desorption) และการกลืน (absorption) พร้อมหน่วย แทนด้วย r_1[s^{-1}], r_2[s^{-1}] และ r_3[s^{-1}] ตามลำดับ ซึ่งเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

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

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

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

เมื่อ k_1 [s^{-1} Pa^{-1}], k_2 [s^{-1}] และ k_3 [s^{-1}] คือ ค่าคงที่อัตรา (rate constant) และ $P_{\mathrm{H_2}}$ คือ ความดันของ H_2 θ $(0 \leq \theta \leq 1)$ คือ สัดส่วนที่ถูกครอง (occupied) ด้วยอะตอม H จากจำนวนตำแหน่งที่เป็นไปได้ทั้งหมดบนพื้นผิว สมมติให้การดูดซับและการหลุดออก (adsorption and desorption) นั้นเร็วกว่า การกลืน (absorption) นั่นคือ $r_1, r_2 \gg r_3$ และพิจารณา θ ให้คงที่ได้

B.1 สามารถจัดรูป r_3 ใหม่ ได้ดังนี้ 5pt

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

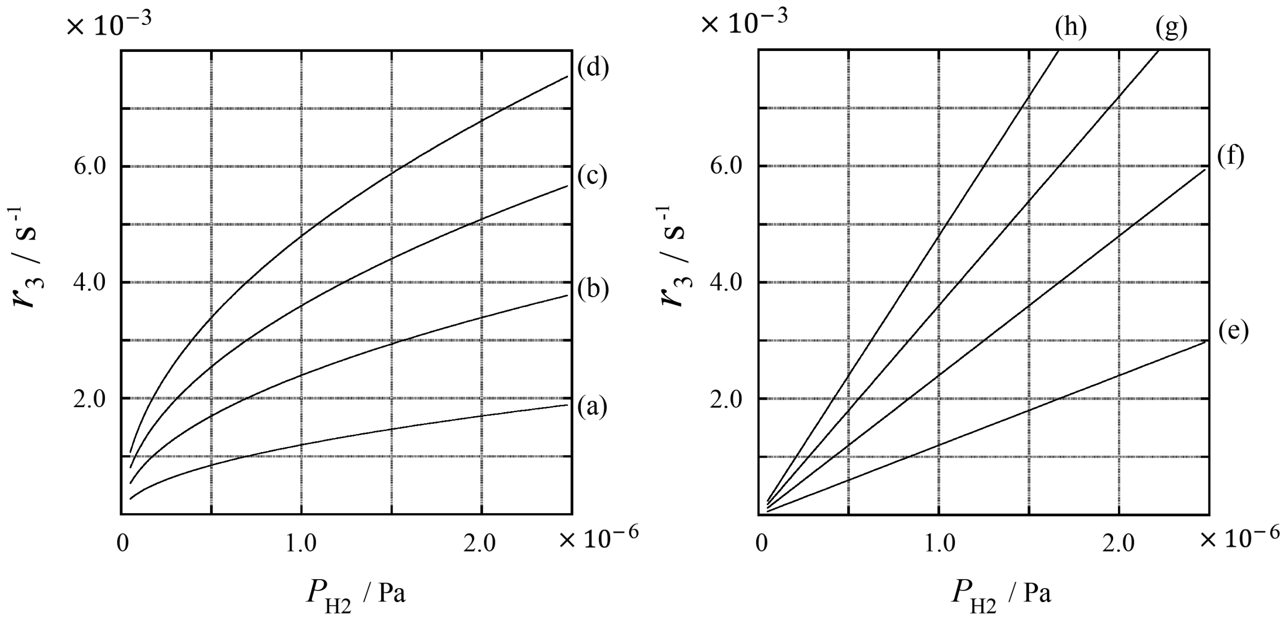
เขียน (Express) C ให้อยู่ในรูปของ k_1 และ k_2

โลหะตัวอย่างซึ่งมีพื้นที่ผิว (surface area) $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 ถูกใส่เข้าไปในภาชนะขนาด 1 L (= 1.0×10^{-3} m^3) พร้อมกับ H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa) ความหนาแน่นของตำแหน่งที่ดูดซับอะตอม H ไว้ บนพื้นผิว คือ $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2} และอุณหภูมิของพื้นผิวคงที่ที่ $T = 400$ K ในระหว่างที่ปฏิกิริยา (1) ดำเนินไป P_{H_2} ค่อย ๆ ลดลงที่อัตราคงที่ $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1} สมมติให้ H_2 ประพฤติตัวแบบอุดมคติ (ideal gas) และ ปริมาตรของโลหะตัวอย่างนั้นน้อยมากจนตัดทิ้งได้ (negligible)

B.2	**คำนวณ** จำนวนโมลของอะตอม H ที่ถูกกลืนต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ต่อหนึ่งหน่วยเวลา A [mol s^{-1} m^{-2}]	3pt

B.3	C มีค่าเท่ากับ 1.0×10^2 Pa^{-1} ที่ $T = 400$ K **คำนวณ** ค่าของ k_3 ที่ 400 K หากไม่สามารถหาคำตอบของ **B.2** ได้ ให้ใช้ $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2}	3pt

B.4	ที่อุณหภูมิ (T) อีกค่าหนึ่ง ค่า $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} และ $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1} **เลือก** พล็อตที่ถูกต้องจาก (a) – (h) สำหรับ r_3 ซึ่งเป็นฟังก์ชันของ P_{H_2} ที่อุณหภูมินี้,	3pt



Hydrogen at a Metal Surface

Part A

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Part B

B.1 (5 pt)

$C =$ ______________

B.2 (3 pt)

$A =$ ______________ mol s^{-1} m^{-2}

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ ______________ s^{-1}

B.4 (3 pt)

____

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Isotope Time Capsule

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

Molecular entities ที่มีองค์ประกอบแตกต่างกันเพียงเป็นไอโซโทปเท่านั้น เช่น CH_4 และ CH_3D ถูกเรียกว่า ไอโซโทโปล็อก (isotopologue) แม้ isotopologues จะมีลักษณะเฉพาะทางเคมีเหมือนกันทุกประการ แต่ในธรรมชาติก็ยังคงมีความแตกต่างกันเล็กน้อย

สมมติให้ สารทุกชนิดที่แสดงใน Question ข้อนี้อยู่ในสถานะแก๊ส (gas)

พิจารณาสมดุลต่อไปนี้

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

เอนโทรปี (S) สูงขึ้นตามจำนวน microstate state ที่เป็นไปได้ของระบบ (W)

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

$W = 1$ สำหรับ $^{12}C^{16}O_2$ และ $^{12}C^{18}O_2$ ในทางตรงกันข้าม $W = 2$ สำหรับโมเลกุล $^{12}C^{16}O^{18}O$ เพราะสามารถแยกแยะ (distinguishable) อะตอมออกซิเจนในโมเลกุลนี้ได้ และเนื่องจากมี $^{12}C^{16}O^{18}O$ สองโมเลกุลทางด้านขวาของสมการ (eq. 1) $W = 2^2 = 4$

A.1 การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี ΔH ของสมการ (eq. 3) มีค่าเป็นบวกสำหรับทุกค่าอุณหภูมิ 8pt

$$\mathrm{H_2 + DI \rightleftharpoons HD + HI} \tag{3}$$

<u>คำนวณ</u> ค่าคงที่สมดุล K สำหรับสมการ (eq. 3) ที่อุณหภูมิต่ำ ๆ (โดยให้คิดว่า $T \to 0$) และที่อุณหภูมิสูง ๆ (โดยให้คิดว่า $T \to +\infty$) สมมติว่าปฏิกิริยายังคงเกิดแบบเดิมที่อุณหภูมิเหล่านี้ และ ΔH ลู่เข้า (converge) ค่าคงที่ค่าหนึ่งที่อุณหภูมิสูง ๆ

ΔH ของกระบวนการต่อไปนี้คำนวณได้จากการสั่นของโมเลกุล (molecular vibration)

$$\mathrm{2HD \rightleftharpoons H_2 + D_2} \qquad K = \frac{[\mathrm{H_2}][\mathrm{D_2}]}{[\mathrm{HD}]^2} \tag{4}$$

ที่ T = 0 K พลังงานการสั่นของโมเลกุลอะตอมคู่ (diatomic molecule) ที่มีความถี่การสั่น (vibration frequency) ν $[\mathrm{s^{-1}}]$ เป็นไปดังสมการ

$$E = \frac{1}{2}h\nu \tag{5}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \tag{6}$$

โดย k คือ ค่าคงที่ของแรง (force constant) และ μ คือ มวลลดทอน (reduced mass) ซึ่งเขียนในรูปมวลของทั้งสองอะตอมในโมเลกุล m_1 และ m_2 ดังนี้

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \tag{7}$$

A.2 เมื่อรายงานเป็นค่า wavenumber การสั่นของ H_2 จะมีค่าเป็น 4161.0 $\mathrm{cm^{-1}}$ 8pt
<u>คำนวณ</u> ΔH ของสมการต่อไปนี้ที่ T = 0 K ในหน่วย $\mathrm{J\ mol^{-1}}$

$$\mathrm{2HD \rightarrow H_2 + D_2} \tag{8}$$

สมมติให้:
- พลังงานการสั่นเท่านั้นที่ส่งผลต่อค่า ΔH
- k สำหรับ H_2, HD และ D_2 มีค่าเท่ากัน
- มวลของ H เท่ากับ 1 Da และมวลของ D เท่ากับ 2 Da

อัตราส่วนโมล (molar ratio) ของ H_2, HD และ D_2 ในสมดุลจะขึ้นกับอุณหภูมิของระบบ นิยาม Δ_{D_2} เป็นการเปลี่ยน-แปลงอัตราส่วนโมลของ D_2.

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

โดย R_{D_2} คือ $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ ใน sample และ $R^*_{D_2}$ คือ $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ ที่ $T \to +\infty$ ให้คำนึงว่า การกระจายตัวของ isotope จะเป็นแบบสุ่ม (random) เมื่อ $T \to +\infty$

A.3	**คำนวณ** Δ_{D_2} ด้วยสัดส่วนที่ D มีอยู่ในธรรมชาติ (natural abundance) เมื่อการแลกเปลี่ยน-ไอโซโทปนี้เกิดขึ้นในสมดุลที่อุณหภูมิหนึ่ง ๆ ซึ่งมีค่า K ในสมการ (eq. 4) เท่ากับ 0.300 สม-มติให้ สัดส่วนของ D และ H ที่มีในธรรมชาติ คือ 1.5576×10^{-4} และ $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ ตามลำดับ	10pt

โดยทั่วไป อัตราส่วนโมลของ isotopologue ที่ถูกแทนที่สองครั้ง (นั่นคือ มีอะตอม heavy isotope อยู่สองตัวในหนึ่งโมเลกุล) จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง พิจารณาอัตราส่วนโมลของโมเลกุล CO_2 ที่มีมวลโมเลกุลเท่ากับ 44 และ 47 ซึ่งต่อไปนี้จะแทนด้วย $CO_2[44]$ และ $CO_2[47]$ Δ_{47} ก็จะถูกนิยามด้วย

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

R_{47} คือ $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ ใน sample และ R^*_{47} คือ $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ ที่ $T \to +\infty$ สัดส่วนที่มีอยู่ในธรรมชาติของ carbon และ oxygen เป็นดังตาราง และไม่ต้องพิจารณา isotope อื่นที่ไม่ปรากฏด้านล่างนี้

	^{12}C	^{13}C
สัดส่วนที่มีอยู่ในธรรมชาติ	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
สัดส่วนที่มีอยู่ในธรรมชาติ	0.997621	0.0003790	0.0020000

หาก T เป็นค่าอุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature) ในหน่วย K Δ_{47} จะขึ้นกับอุณหภูมิในลักษณะดังนี้

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

A.4 R_{47} ของฟอสซิลแพลงก์ตอน (fossil plankton) ที่เก็บมาจากก้นทะเลแถว Antarctic เท่ากับ 4.50865×10^{-5} **ประมาณ** ค่าอุณหภูมิโดยใช้ค่า R_{47} นี้ ซึ่งค่าอุณหภูมิดังกล่าวใช้ตีความเป็นอุณหภูมิของอากาศในยุคที่แพล็งก์ตอนนั้นอาศัยอยู่ พิจารณาเฉพาะ isotopologue ของ $CO_2[47]$ ที่มีอยู่มากที่สุดเพียงชนิดเดียวเท่านั้น 9pt

Isotope Time Capsule

A.1 (8 pt)

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

A.2 (8 pt)

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

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ ______________________

A.4 (9 pt)

$T =$ ____________________ K

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

Lambert–Beer Law?

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

กำหนดให้ไม่มีการดูดกลืนแสงของเซลล์และตัวทำละลาย สารละลายและแก๊สทั้งหมดในการทดลองถูกควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 25 °C

Part A

สารละลาย X ถูกเตรียมจากการผสมระหว่าง HA และ NaA โดยที่ความเข้มข้นของสปีชี่ส์ต่างๆในสารละลาย X เป็นดังนี้ $[A^-]$ = 1.00 × 10^{-2} mol L^{-1} [HA] = 1.00 × 10^{-3} mol L^{-1}และ $[H^+]$ = 1.00 × 10^{-3} mol L^{-1} ตามลำดับ ซึ่งเป็นไปตามสมดุลกรดเบส

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

กำหนดให้ช่องความยาวแสง (optical path length) ใน Part A เป็น l ความหนาแน่นของสารละลายจะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อถูกเจือจาง และไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีใดๆเกิดขึ้นนอกเหนือไปจากสมการเคมีที่ 1

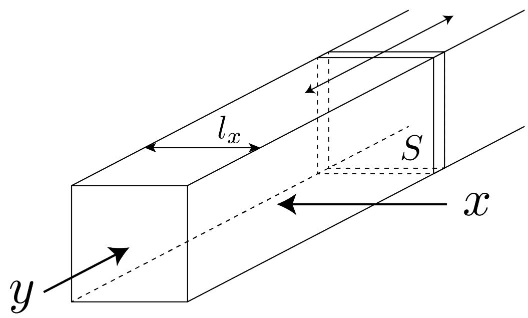
A.1	ถ้าการดูดกลืนของสารละลาย X ที่ความยาวคลื่น λ_1 เป็น A_1 หลังจากนั้นสารละลาย X ถูกเจือจางโดยการเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริคที่มี pH = 2.500 ลงไป จนกระทั่งปริมาตรของสารละลาย X เพิ่มขึ้นเป็น 2 เท่า หลังการเจือจางพบว่าการดูดกลืนของสารละลายที่ความยาวคลื่น λ_1 ยังคงเป็น A_1 **จงหา** อัตราส่วนของ $\varepsilon_{\mathrm{HA}}/\varepsilon_{\mathrm{A^-}}$ กำหนดให้ $\varepsilon_{\mathrm{HA}}$ และ $\varepsilon_{\mathrm{A^-}}$ คือค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorption coefficient) ของ HA และ A^- ที่ตำแหน่ง λ_1 ตามลำดับ	10pt

Part B

กำหนดให้ความสัมพันธ์ของแก๊สเป็นดังสมการ

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

แก๊ส D บริสุทธิ์ถูกเติมลงไปในกล่องทรงเหลี่ยมที่มีผนังโปร่งแสงแบบเลื่อนได้ ขนาดพื้นที่หน้าตัด S (ดังรูปด้านล่าง) ด้วยความดัน P หลังจากนั้นปล่อยระบบเข้าสู่สมดุลโดยควบคุมให้ความดันรวมยังคงเป็น P กำหนดให้การดูดกลืนแสงของแก๊สเป็นไปตามสมการ $A = \varepsilon(n/V)l$ โดยที่ ε, n, V และ l คือค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorption coefficient), จำนวนโมลของแก๊ส, ปริมาตรของแก๊ส และ ช่องความยาวแสง (optical path length) ตามลำดับ สมมติให้แก๊สทุกชนิดในแก๊สผสมประพฤติตัวเป็นเหมือนแก๊สในอุดมคติ



ใช้คำนิยามเหล่านี้ตามความเหมาะสม

	เริ่มต้น		หลังสมดุล	
	D	M	D	M
ความดันย่อย (Partial pressure)	P	0	p_{D}	p_{M}
จำนวนโมล	n_0	0	n_{D}	n_{M}
ปริมาตร	V_0		V	

B.1	ถ้าการดูดกลืนแสงของแก๊สที่ความยาวคลื่น λ_{B1} จากการวัดในแนวแกน x ($l = l_x$) เป็น A_{B1} ทั้งที่สภาวะเริ่มต้นและหลังสมดุล **<u>จงหา</u>** อัตราส่วนของ $\varepsilon_{\mathrm{D}}/\varepsilon_{\mathrm{M}}$ ที่ความยาวคลื่น λ_{B1} กำหนดให้ ε_{D} และ ε_{M} คือค่าสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง (absorption coefficient) ของ D และ M ตามลำดับ	6pt

B.2	ถ้าการดูดกลืนแสงของแก๊สที่ความยาวคลื่น λ_{B2} จากการวัดในแนวแกน y เป็น A_{B2} ทั้งที่สภาวะเริ่มต้น ($l = l_{y0}$) และหลังสมดุล ($l = l_y$) **<u>จงหา</u>** อัตราส่วนของ $\varepsilon_{\mathrm{D}}/\varepsilon_{\mathrm{M}}$ ที่ความยาวคลื่น λ_{B2}	6pt

Lambert–Beer Law?

Part A

A.1 (10 pt)

(Continued on the next page)

A.1 (cont.)

$\varepsilon_{\mathrm{HA}}/\varepsilon_{\mathrm{A^-}} =$ ____________________

Part B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_{\mathsf{D}}/\varepsilon_{\mathsf{M}} =$ ____________

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_{\mathrm{D}}/\varepsilon_{\mathrm{M}} =$ ______________

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	**32**
Score							

สังกะสี (ซิงค์) ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายสำหรับการผลิตทองเหลืองและเหล็กกล้า น้ำเสียที่มีการปนเปื้อนซิงค์จากโรงงานอุตสาหกรรมจะถูกกำจัดซิงค์ออกโดยการตกตะกอน ตะกอนของซิงค์ที่ได้จะถูกรีดิวซ์และถูกนำกลับมาใช้ใหม่ในรูปโลหะซิงค์

Part A

กำหนดให้สมดุลการละลายของ $Zn(OH)_2(s)$ ที่ 25 °C และค่าคงที่ที่เกี่ยวข้อง ตามสมการที่ 1-4

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

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

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

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

ค่าการละลาย, S, ของ ซิงค์ (ความเข้มข้นของ Zn ในสารละลายอิ่มตัว) สามารถเขียนได้ดังแสดง

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

A.1	เมื่อถึงจุดสมดุลตามสมการ 1-4 **จงคำนวณ** ช่วง pH ที่จะทำให้มีปริมาณ $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ มากที่สุดในบรรดา $[\mathrm{Zn^{2+}(aq)}]$,$[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$และ$[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}]$	6pt

A.2	สารละลายอิ่มตัวของ $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$ ที่ pH 7.00 ถูกเตรียมขึ้นและกรองเอาตะกอนออก NaOHถูกเติมลงไปในสารละลายดังกล่าวเพื่อเพิ่ม pH จาก 7.00 เป็น 12.00 **จงคำนวณ** ร้อยละโดยโมล (molar percentage) ของ Zn ที่ตกตะกอนออกมาเมื่อเพิ่ม pH จาก 7.00 เป็น 12.00 กำหนดให้ปริมาตรและอุณหภูมิไม่มีการเปลี่ยนแปลง	5pt

Part B

ขั้นต่อไป ตะกอนซิงค์ไฮดรอกไซด์ที่ได้ถูกให้ความร้อนและเกิดซิงค์ออกไซด์ตามสมการด้านล่าง

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

ซิงค์ออกไซด์ที่ได้ถูกรีดิวซ์ให้เป็นโลหะซิงค์โดยการทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจน

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

B.1	ถ้าต้องการให้ปฏิกิริยาในสมการที่ 7 เกิดขึ้นได้ โดยรักษาความดันของแก๊สไฮโดรเจนไว้ที่ 1 บาร์ (bar) จะต้องมีการควบคุมความดันย่อยของไอน้ำที่เกิดขึ้น **จงคำนวณ** ค่าขีดจำกัดที่มากที่สุด (upper limit) ของความดันย่อยของไอน้ำที่ยังสามารถทำให้ปฏิกิริยาในสมการที่ 7 เกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิ 300 °C โดยกำหนดให้ Gibbs formation energy ของซิงค์ออกไซด์และไอน้ำที่อุณหภูมิ 300 °C และความดัน 1 bar ของแก๊สทุกชนิดเป็นดังสมการด้านล่าง $\Delta G_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.90 \times 10^2$ kJ mol^{-1} $\Delta G_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.20 \times 10^2$ kJ mol^{-1}	4pt

โลหะซิงค์สามารถนำมาใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้าลบ (แอโนด) ในเซลล์แบตเตอรี่ชนิด metal-air โดยที่ขั้วไฟฟ้านี้จะมีทั้งโลหะซิงค์ และซิงค์ออกไซด์เป็นองค์ประกอบ ปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้นที่ 25 °C และความดัน 1 bar มีค่า E° ดังแสดง

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

B.2	ถ้าเซลล์แบตเตอรี่ชนิด Zn-air ถูกปล่อยกระแส (discharge) ที่ 20 mA เป็นเวลา 24 ชั่วโมง **จงคำนวณ** มวลที่เปลี่ยนไปที่ขั้วลบ (แอโนด) ของแบตเตอรี่	3pt

Mt. Fuji

B.3 โดยทั่วไปนั้น electromotive force (emf) ของแบตเตอรี่ชนิด Zn-air ขึ้นกับสภาวะแวดล้อม **จงคำนวณ** emf ที่ยอดของภูเขาไฟฟูจิ โดยที่อุณหภูมิที่ยอดภูเขาไฟฟูจิเป็น $-38\,^{\circ}$C (เดือน-กุมภาพันธ์) และมีความสูง 3776 เมตร ความดันบรรยากาศสามารถแสดงได้ดังนี้ 5pt

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

ที่ระดับความสูง $h\,[\text{m}]$ และอุณหภูมิ $T\,[^{\circ}\text{C}]$ อัตราส่วนโดยโมลของแก๊สออกซิเจนในบรรยา-กาศเป็น 21% การเปลี่ยนแปลงพลังงาน Gibbs (Gibbs energy change) ของปฏิกิริยา (8) คือ $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3.26 \times 10^{2}$ kJ mol^{-1} ที่ $-38\,^{\circ}$C และ 1 bar.

B.4 **จงคำนวณ** การเปลี่ยนแปลงพลังงาน Gibbs (Gibbs energy change) ของปฏิกิริยา (6) ที่ $25\,^{\circ}$C. โดยใช้ค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานรีดักชัน (standard reduction potentials), $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ และ $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ ที่ $25\,^{\circ}$C และ 1 bar ตามสมการที่ 10 และ 11 ตามลำดับ 9pt

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

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

The Redox Chemistry of Zinc

Part A

A.1 (6 pt)

$<$ pH $<$

A.2 (5 pt)

________________ %

Part B

B.1 (4 pt)

$p_{H_2O=}$ ______________ bar

B.2 (3 pt)

______________ g

B.3 (5 pt)

_______________ V

B.4 (9 pt)

$\Delta G^\circ =$ ______ $\mathrm{J\,mol^{-1}}$

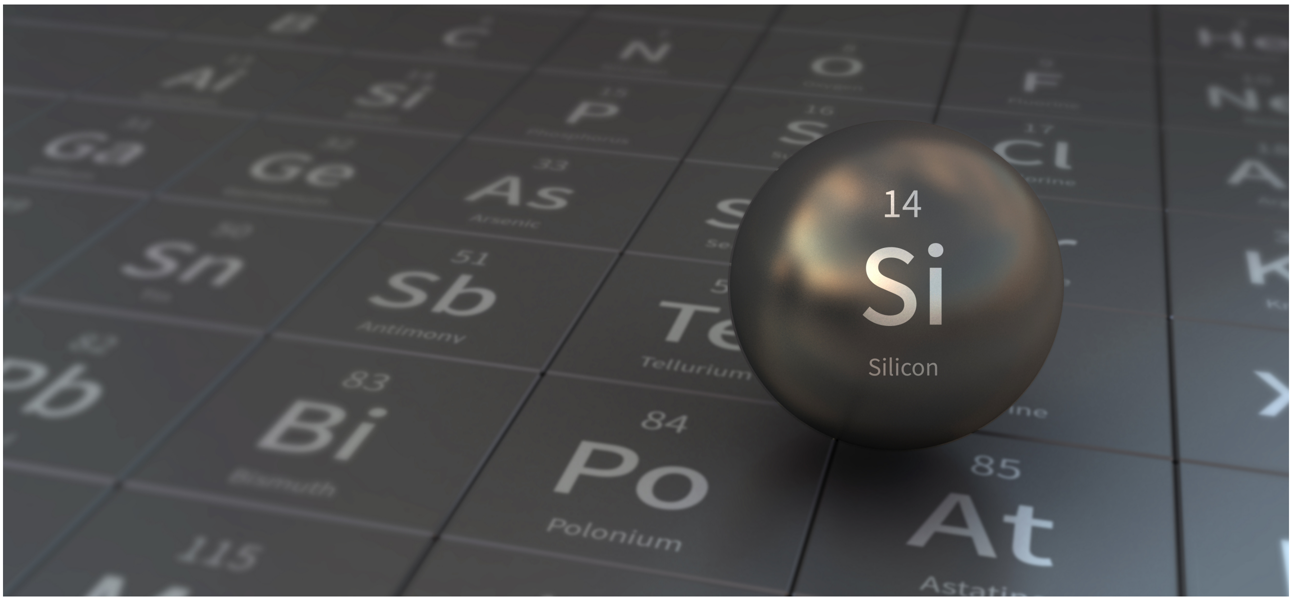
THA-2 C-5 C-1

IChO
Problem 5
Cover sheet

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

Mysterious Silicon

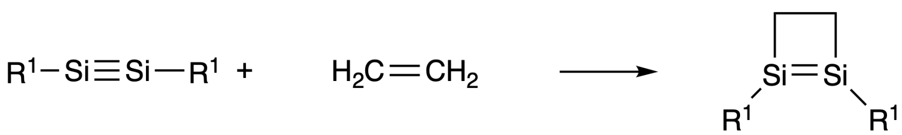
12 % of the total								
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Total**
Points	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Score								



ถึงแม้ว่าซิลิกอนจะเป็นธาตุหมู่ 14 เหมือนกับคาร์บอนแต่คุณสมบัติของธาตุทั้งสองแตกต่างกันอย่างมาก

Part A

พันธะสามระหว่าง silicon กับ silicon ในโครงสร้างสารประกอบที่มีสูตรดังนี้ R^1–Si ≡ Si–R^1 (R เป็นหมู่แทนที่ organic) มีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาอย่างสูงมาก ไม่เหมือนกับพันธะสามระหว่าง carbon กับ carbon ตัวอย่างพันธะสามระหว่าง silicon กับ silicon นี้สามารถเกิดปฏิกิริยากับ ethylene และให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นวงสี่เหลี่ยม



เมื่อสาร R^1–Si ≡ Si–R^1 ทำปฏิกิริยากับแอลไคน์ R^2–C ≡ C–R^2 จะเกิดสารประกอบ **A** ที่เป็นวงสี่เหลี่ยมเป็น intermediate ตัวแรก หลังจากนั้นโมเลกุล R^2–C ≡ C–R^2 อีกโมเลกุลหนึ่งจะทำปฏิกิริยากับ **A** เพื่อเกิด isomer **B** และ **C** โดยทั้งสองไอโซเมอร์นี้จะมีโครงสร้างที่เป็นวงและมีคอนจูเกตที่คล้ายกับวงเบนซีน (benzene-like cyclic conjugated structures)

เรียกว่า 'disilabenezenes' ที่ประกอบไปด้วยวงหกเหลี่ยมและมีสูตรดังนี้ $(R^1\text{–}Si)_2(R^2\text{–}C)_4$

$$R^1\text{–}Si{\equiv}Si\text{–}R^1 + R^2\text{–}C{\equiv}C\text{–}R^2 \longrightarrow \mathbf{A} \xrightarrow{R^2\text{–}C{\equiv}C\text{–}R^2} \mathbf{B} + \mathbf{C}$$

การวิเคราะห์ด้วย ^{13}C NMR ของโครงสร้างที่เป็นวงหกเหลี่ยม Si_2C_4 (six-membered ring skeletons Si_2C_4) พบว่า สาร **B** ให้ 2 signals และ สาร **C** ให้ 1 signal

A.1	<u>**วาด**</u> โครงสร้างของ **A**, **B**, และ **C** ด้วยการใช้ R^1, R^2, Si, และ C ให้วาด resonance structure ที่เป็นไปได้มาเพียงหนึ่งโครงสร้าง	9pt

A.2	<u>**คำนวณ**</u> พลังงาน aromatic stabilization energy (ASE) สำหรับ benzene และ **C** (ในกรณีที่ $R^1 = R^2 =$ H) ซึ่งมีค่าเป็นบวก โดยให้พิจารณาจากการเปลี่ยนแปลง enthalpy ของปฏิกิริยา hydrogenation reactions ของ unsaturated systems ดังแสดงต่อไปนี้ (Fig. 1)	7pt

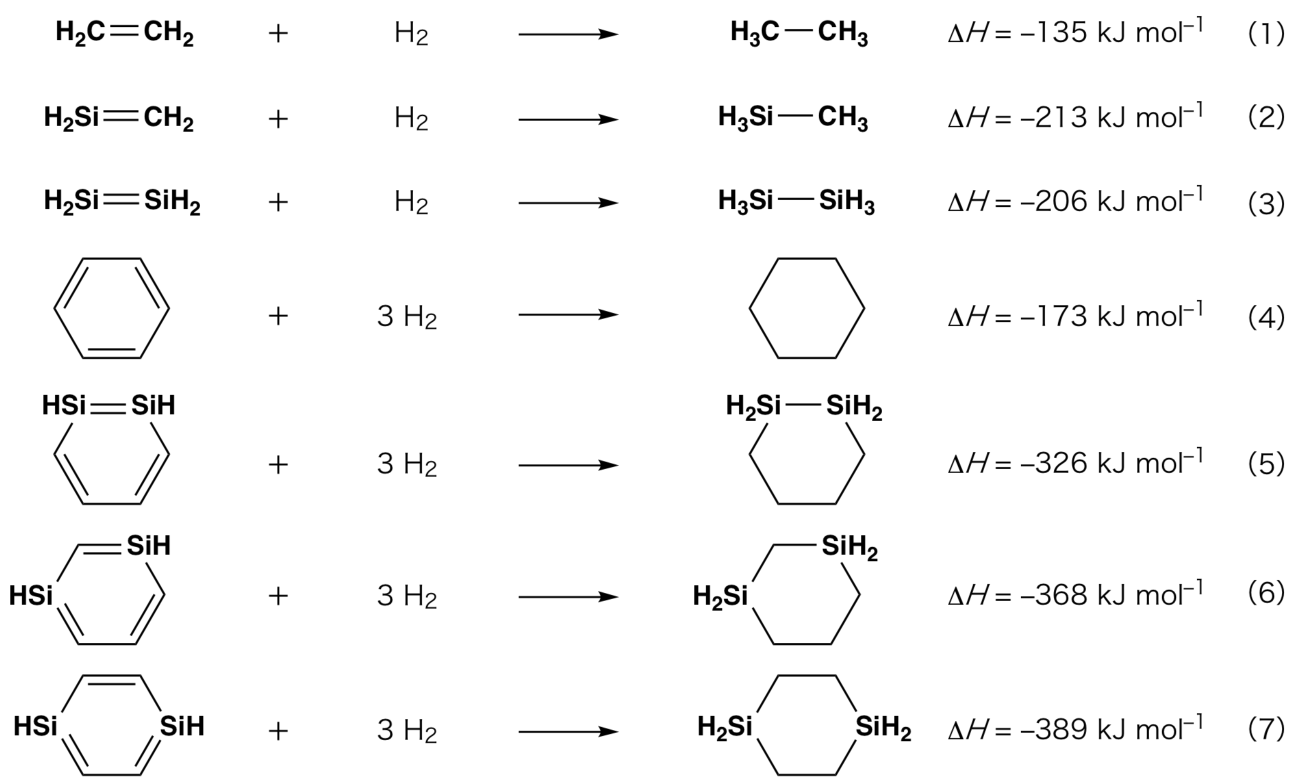


Fig. 1

เมื่อนำ สารละลายของ **C** ใน xylene ไปให้ความร้อนจะเกิดการ isomerization ได้เป็นสารผสมที่อยู่ในสมดุลระหว่างสาร **D** กับ **E** (equilibrium mixture of compounds **D** and **E**) โดยมีอัตราส่วนโมล (molar ratio) ของ **D** : **E** = 1 : 40.0 ที่ 50.0 °C และ **D** : **E** = 1 : 20.0 ที่ 120.0 °C

A.3	**คำนวณ** ΔH สำหรับ transformation ของ **D** ไปเป็น **E**. กำหนดให้ ΔH ไม่แปรผันตามอุณหภูมิ	6pt

การ isomerization จาก **C** ไปเป็น **D** และไปเป็น **E** เกิดขึ้นโดยการ transformations ของ พันธะ π-bonds ไปเป็นพันธะ σ-bonds โดยไม่มีการทำลายพันธะ σ-bonds การวิเคราะห์ด้วย ^{13}C NMR พบว่า Si_2C_4 skeleton ของ **D** จะให้ 1 signal และ โครงสร้างแกน (skeleton) ของ **E** จะให้ 2 signals โดยที่โครงสร้างแกน (skeleton) ของ **D** ไม่มี three-membered rings ในขณะที่ **E** มี three-membered rings 2 วง ที่ใช้ด้านหนึ่งร่วมกัน

A.4	**วาด** โครงสร้างของ **D** และ **E** โดยใช้ R^1, R^2, Si, และ C	10pt

Part B

ซิลิกอนสามารถเกิดสารประกอบที่มีโคออดิเนชันสูง (มากกว่า 4 substituents) กับธาตุที่ electronegativity สูง เช่น fluorine โดย metal fluoride มักจะถูกใช้เป็น fluorination reagents ดังนั้น highly coordinated silicon fluoride ก็สามารถใช้เป็น fluorination reagents ได้

- **การเตรียมสารละลายมาตรฐานของ Na_2SiF_6**

· การเตรียมสาร

สารละลาย **F**: ละลาย Na_2SiF_6 (188.053 g mol^{-1}) 0.855 g ในน้ำ (ปริมาตรรวมเท่ากับ 200 mL)

สารละลาย **G**: ละลาย $Ce_2(SO_4)_3$ (568.424 g mol^{-1}) 6.86 g ในน้ำ (ปริมาตรรวมเท่ากับ 200 mL)

· ขั้นตอนการทดลอง

ทำการไทเทรตเพื่อให้เกิดตะกอน (precipitation titration) โดยหยดสารละลาย **G** แบบ dropwise ลงในสารละลาย **F** (50.0 mL) ที่ใส่ xylenol orange เป็นอินดิเคเตอร์ โดย xylenol orange จะ coordinate กับ Ce^{3+} หลังจากหยดสารละลาย **G** ปริมาตร 18.8 mL สีของสารละลายจะเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีม่วงแดง (magenta) ตะกอนที่เกิดขึ้นเป็น binary compound ซึ่งมี Ce^{3+} เป็นองค์ประกอบและเกิดสารประกอบซิลิกอนเพียงตัวเดียวคือ $Si(OH)_4$

B.1	**เขียน** สมการที่ดุลแล้วของปฏิกิริยาระหว่างNa_2SiF_6 และ $Ce_2(SO_4)_3$	5pt

- **ปฏิกิริยาระหว่าง CCl_4และ Na_2SiF_6:**

(ให้ถือว่า การสูญเสียสาร (substance losses) เช่น จากการระเหยในการทดลองต่อไปนี้ เกิดขึ้นน้อยมากๆ)

ใส่ Na_2SiF_6 (x [g]) ลงใน CCl_4 (500.0 g) และให้ความร้อนที่ $300\ ^oC$ ในภาชนะปิดที่ทนแรงดันสูง หลังจากนั้นทำการกรอง unreacted Na_2SiF_6 (ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา) และ NaCl ที่เกิดขึ้น ออก นำของเหลวที่ได้จากการกรองไปเจือจางให้มีปริมาตรรวม 1.00 L ด้วย CCl_4 (สารละลาย **H**) เมื่อนำสารละลาย **H** ไปวิเคราะห์ด้วย ^{29}Siและ ^{19}F NMR พบว่า SiF_4 เป็น silicon compound เพียงสารเดียว นอกจากนั้นใน ^{19}F NMR ยังพบสัญญาณของ $CFCl_3$,CF_2Cl_2, CF_3Cl และ CF_4ดังแสดงในตาราง 1 โดย integration ratios ใน ^{19}F NMR เป็นสัดส่วนกับจำนวนนิวเคลียส fluorine

Table 1

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

SiF_4 ถูกไฮโดรไลซ์ได้ H_2SiF_6 ตามสมการ eq.8

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

ใส่สารละลาย **H** (10 mL) ลงในน้ำปริมาณมากเกินพอ (excess) เพื่อให้ SiF_4 เกิด hydrolysis อย่างสมบูรณ์ จากนั้นทำการแยกชั้น โดย H_2SiF_6 ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา hydrolysis จะอยู่ในชั้นน้ำ จากนั้นนำชั้นน้ำไป neutralized และเปลี่ยนให้เป็น Na_2SiF_6 อย่างสมบูรณ์ (aqueous solution **J**)

ละลายตะกอนของ unreacted Na_2SiF_6 และ NaCl ที่ถูกกรองมาจากการทดลองขั้นก่อนหน้า ในน้ำจนตะกอนละลายหมด จะได้สารละลาย (สารละลาย **K**; 10.0 L)

จากนั้นทำการไทเทรตตกตะกอน (precipitation titration) โดยใช้สารละลาย **G** และ จุดยุติทั้งสอง (endpoints) มีค่าดังต่อไปนี้

· สำหรับ สารละลาย **J (**ปริมาณทั้งหมด**):** 61.6 mL

· สำหรับ 100 mL ของ สารละลาย **K**: 44.4 mL

หมายเหตุ: การมีอยู่ของ NaCl และ SiO_2 ไม่มีผลต่อ precipitation titration

B.2	**คำนวณ** มวลของ NaCl ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา และ**คำนวณ** มวล (x [g]) ของ Na_2SiF_6 ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยา	15pt

B.3	ถ้า 77.8% ของสารตั้งต้น CCl_4 ไม่เกิดปฏิกิริยา **คำนวณ** มวลของ $CFCl_3$ ที่เกิดขึ้น	8pt

Mysterious Silicon

Part A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)	**B** (3 pt)	**C** (3 pt)

A.2 (7 pt)

C_6H_6 : ____________ kJ mol^{-1}, **C** : ____________ kJ mol^{-1}

A.3 (6 pt)

ΔH = kJ mol^{-1}

A.4 (10 pt)

D (5 pt)	**E** (5 pt)

Part B

B.1 (5 pt)

____

B.2 (15 pt)

(Continued on the next page)

B.2 (cont.)

NaCl : g, Na_2SiF_6 : g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : ____________________ g

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

The Solid-State Chemistry of Transition Metals

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

Volcano at Sakurajima island

Part A

ประเทศญี่ปุ่นเป็นหนึ่งในประเทศที่มีจำนวนภูเขาไฟมากที่สุดในโลก เมื่อแร่ซิลิเกต (silicate minerals) ตกผลึกจากลาวา (magma) จะมีไอออนของโลหะทรานซิชัน (M^{n+}) บางส่วนซึ่งพบในลาวาผสมลงมาด้วย ไอออนของโลหะทรานซิชัน (M^{n+}) นี้ เมื่อสร้างพันธะกับออกไซด์ไอออน (O^{2-}) จะมีโครงสร้างแบบ tetrahedral (T_d) ในลาวาและแบบ octahedral (O_h) ในแร่ซิลิเกต โดยไอออนของโลหะทรานซิชันจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ high-spin ในโครงสร้างทั้งสองแบบ และค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัว (distribution coefficient, D) ของ M^{n+} ระหว่างแร่ซิลิเกตและลาวา สามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ดังสมการ

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

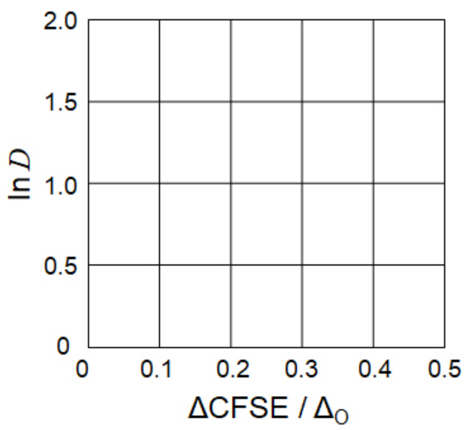
เมื่อ $[M]_s$ และ $[M]_l$ คือความเข้มข้นของ M^{n+} ในแร่ซิลิเกตและในลาวา ตามลำดับ ตัวอย่างค่า D ของ Cr^{2+} และ Mn^{2+} เป็นไปตามตารางด้านล่างนี้

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

กำหนดให้ Δ_O เป็นการแยกออกของพลังงาน (energy separation) ของ d-orbitals ของ M^{n+}และ $CFSE^O$ เป็นพลังงาน-เสถียรสนามผลึก (crystal-field stabilization energy) in a O_h field ส่วน Δ_T และ $CFSE^T$เป็นค่าพลังงานใน T_d field

A.1	**<u>คำนวณค่า</u>** $\|CFSE^O - CFSE^T\|$ = ΔCFSE ในรูปของ Δ_O สำหรับไอออน Cr^{2+}, Mn^{2+}, และ Co^{2+}; กำหนดให้ $\Delta_T = 4/9\Delta_O$.	6pt

A.2 เมื่อพล็อตกราฟระหว่างค่า ln D และ ΔCFSE / Δ_O จะได้กราฟเส้นตรง (linear) ในระบบพิกัดแบบคาร์ทีเซียน (Cartesian coordinate system) **<u>จงประมาณค่า</u>** D ของ Co^{2+} — 3pt



โลหะออกไซด์ MO (M: Ca, Ti, V, Mn และ Co) ตกผลึกเป็น rock-salt structure โดย M^{n+} มีโครงสร้างแบบ O_h และมีการจัดเรียงอิเล็กตรอนแบบ high-spin พลังงานแลตทิซ (lattice enthalpy) ของโลหะออกไซด์เหล่านี้ขึ้นอยู่กับ Coulomb interaction ซึ่งมีผลมาจากรัศมีและประจุของไอออน รวมถึงค่า CFSE ของ M^{n+} ใน O_h field

A.3 **<u>เลือก</u>** จากข้อ (a) - (f) สำหรับพลังงานแลตทิซ lattice enthalpies kJ mol^{-1} บรรทัดที่เหมาะสม — 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

เมื่อทำการตกผลึกออกไซด์ผสม (mixed oxide) A ซึ่งมี La^{3+} และ Cu^{2+} เป็นองค์ประกอบ จะได้ unit cell แบบ tetragonal ดังแสดงใน Fig 1. ในโครงสร้าง octahedron $[CuO_6]$ ความยาวพันธะของ Cu-O ตามแกน Z (z-axis, l_z) จะยาวกว่าพันธะตามแนวแกน X (x-axis, l_x) และ $[CuO_6]$ จะมีโครงสร้างที่บิดเบี้ยวไปจาก octahedral ปกติ (distorted) การบิดของโครงสร้างนี้ ทำให้ degeneracy ของ e_g orbitals ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) หายไป

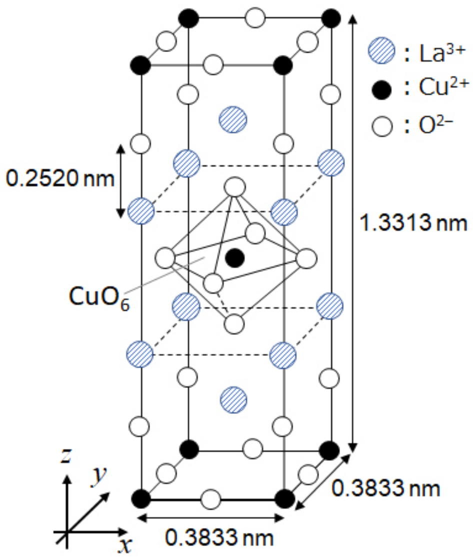


Fig. 1

สาร **A** สังเคราะห์ได้จากการสลายตัวด้วยความร้อน (thermal decomposition หรือ pyrolysis) ของสารเชิงซ้อน **B** โดย-สาร **B** สามารถสังเคราะห์ได้จากการผสม metal chlorides ในสารละลายแอมโมเนีย (dilute aqueous ammonia) ที่-มีกรด squaric $C_4H_2O_4$ (กรดไดโปรติก, diacid) เป็นส่วนประกอบ เมื่อสาร **B** เกิดปฏิกิริยา pyrolysis ในอากาศที่ไม่มี-ความชื้น พบว่าน้ำหนักของ **B** ลดลง 29.1% ที่อุณหภูมิ 200 ^oC จากการสูญเสียน้ำผลึก และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปถึง 700 ^oC น้ำหนักของ **B** จะลดลงอีกจากการเสียแก๊ส CO_2 โดยสรุปสาร **B** จะเสียน้ำหนักไปทั้งหมด 63.6% เพื่อเกิดเป็นสาร **A** หมายเหตุ: ในปฏิกิริยา pyrolysis จะมีการสูญเสียเฉพาะน้ำและ CO_2 เท่านั้น

B.1	**<u>เขียน</u>** สูตรเคมีของสาร **A** และ **B**	6pt

B.2	**<u>คำนวณ</u>** l_x และ l_z โดยใช้ข้อมูลจาก Fig. 1	4pt

B.3	สำหรับ Cu^{2+} ใน distorted $[CuO_6]$ octahedron ในสาร **A** ตาม Fig.1 **<u>ระบุชื่อ</u>** split e_g orbitals ($d_{x^2-y^2}$ และ d_{z^2}) ในช่อง (i) และ (ii) และ **<u>วาด</u>** รูปแสดงการบรรจุอิเล็กตรอน (electron configuration) ลงใน dotted box ในกระดาษคำตอบ	4pt

สาร **A** เป็นฉนวน แต่เมื่อแทนที่ La^{3+} 1 ตัวด้วย Sr^{2+} 1 ตัว จะเกิด hole ขึ้น 1 ตำแหน่งในโครงสร้างแลตทิซ ซึ่งทำให้สารนำไฟฟ้าได้ Sr^{2+}-doped **A** จึงมีสมบัติการนำไฟฟ้ายิ่งยวด (superconductivity) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 38 K เมื่อ **A** เกิดปฏิกิริยาแทนที่ จะเกิด hole จำนวน $2.05\ \times 10^{27} holes\ m^{-3}$

B.4	**<u>คำนวณ</u>** หา % Sr^{2+} ที่แทนที่ La^{3+} ตามอัตราส่วนโมลในปฏิกิริยาแทนที่ โดย valences ของไอออนที่เกี่ยวข้องและโครงสร้างผลึกจะไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อเกิดปฏิกิริยาแทนที่	4pt

Part C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ ประกอบด้วย $CH_3CO_2^-$ 4 ไอออน ซึ่งโคออดิเนตกับ Cu^{2+} 2 ไอออน ตาม Fig. 2A สารดังกล่าวมีโครงสร้างที่มีสมมาตรสูง (high levels of structural symmetry) โดยมีสองแกนที่ผ่านคาร์บอนของ $CH_3CO_2^-$ ทั้ง 4 ตัว และอีกหนึ่งแกนที่ผ่าน Cu^{2+} ทั้งสองไอออน โดยแกนทั้งสามตั้งฉากซึ่งกันและกัน เมื่อใช้ dicarboxylate ligand แทน $CH_3CO_2^-$ จะเกิดโครงสร้างแบบ "cage complex", $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ ซึ่งประกอบด้วย planar dicarboxylate **L1** (Fig. 2B) และ Cu^{2+} (Fig. 2C) จะเห็นว่ามุม (θ) ระหว่าง coordination directions ของ carboxylate ทั้งสอง (ซึ่งแสดงไว้ตามลูกศรใน Fig. 2B) เป็นตัวกำหนดให้เกิดโครงสร้างของ cage complex ค่ามุม(θ) มีค่าเท่ากับ 0 สำหรับ **L1** หมายเหตุ ใน Fig.2 ไม่ได้แสดง hydrogen atoms

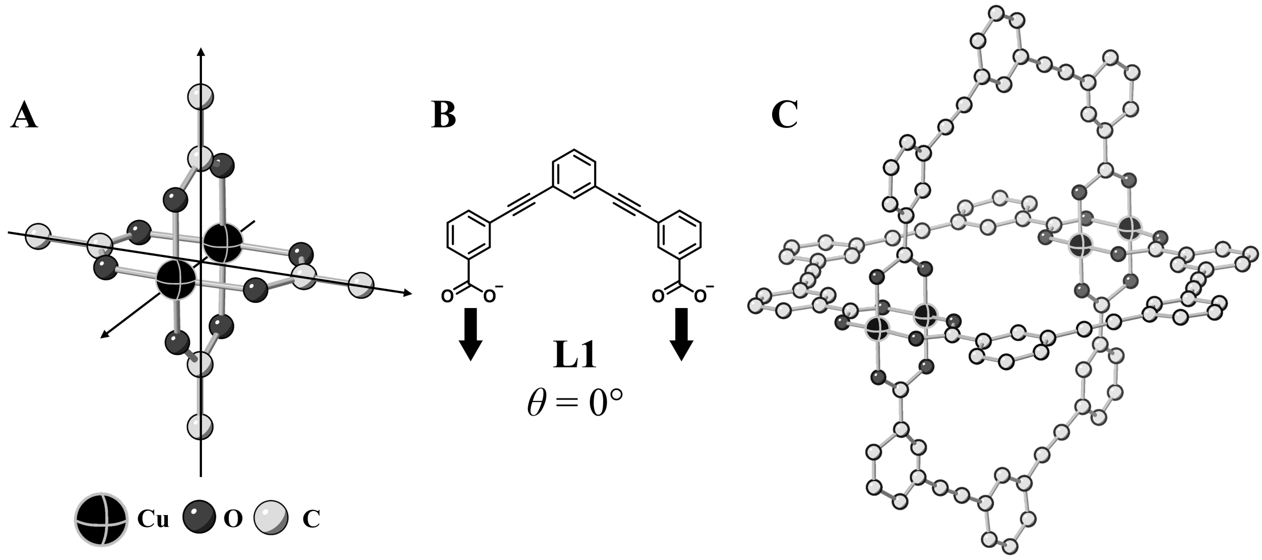
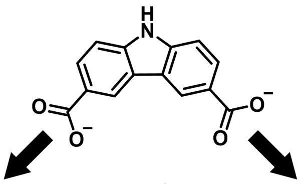


Fig. 2

C.1 มุม θ ของ planar dicarboxylate **L2** ด้านล่าง เท่ากับ 90^o **จงระบุ** ค่าจำนวนเต็มที่น้อยที่สุด n และ m ที่ทำให้เกิด cage complex $Cu_n(\mathbf{L2})_m$ ซึ่งเกิดจาก **L2** และ Cu^{2+} กำหนดให้หมู่ $CO_2{}^-$ ใน **L2** เท่านั้นที่โคออดิเนตกับ Cu^{2+} ไอออนได้ 5pt



L2

$\theta = 90°$

$Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ ประกอบด้วย $CH_3CO_2^-$ 6 ไอออน, tetrahedral Zn^{2+} 4 ไอออน และ O^{2-} 1 ไอออน (Fig. 3A) ในโครงสร้างของ $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ พบว่า O^{2-} อยู่ที่จุดกำเนิด (origin) โดยมีแกนสามแกนผ่านคาร์บอนอะตอมของ $CH_3CO_2^-$ และแกนทั้งสามตั้งฉากซึ่งกันและกัน เมื่อใช้ p-benzenedicarboxylate (Fig. 3B, **L3**, θ = 180^o) แทน $CH_3CO_2^-$

จะได้ crystalline solid (**X**) หรืออาจเรียกว่า “porous coordination polymer” (Fig. 3C) ซึ่งเกิดจากการเชื่อมกันของ Zn^{2+} cluster ของแข็ง **X** มีองค์ประกอบเป็น $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$ ซึ่งจัดตัวเป็นผลึกแบบ cubic ที่มีรูพรุนขนาดเล็กระดับนาโน (nano-sized pores) โดยทรงกลม (sphere) ในรูป Fig. 3D แทนรูพรุน 1 รู และรูปหลายเหลี่ยมสีเทาเข้ม (dark gray polyhedron) แทน tetrahedral Zn^{2+} cluster แต่ละตัวในรูป Fig. 3C และ 3D

หมายเหตุ ใน Fig. 3 ไม่ได้แสดง hydrogen atoms

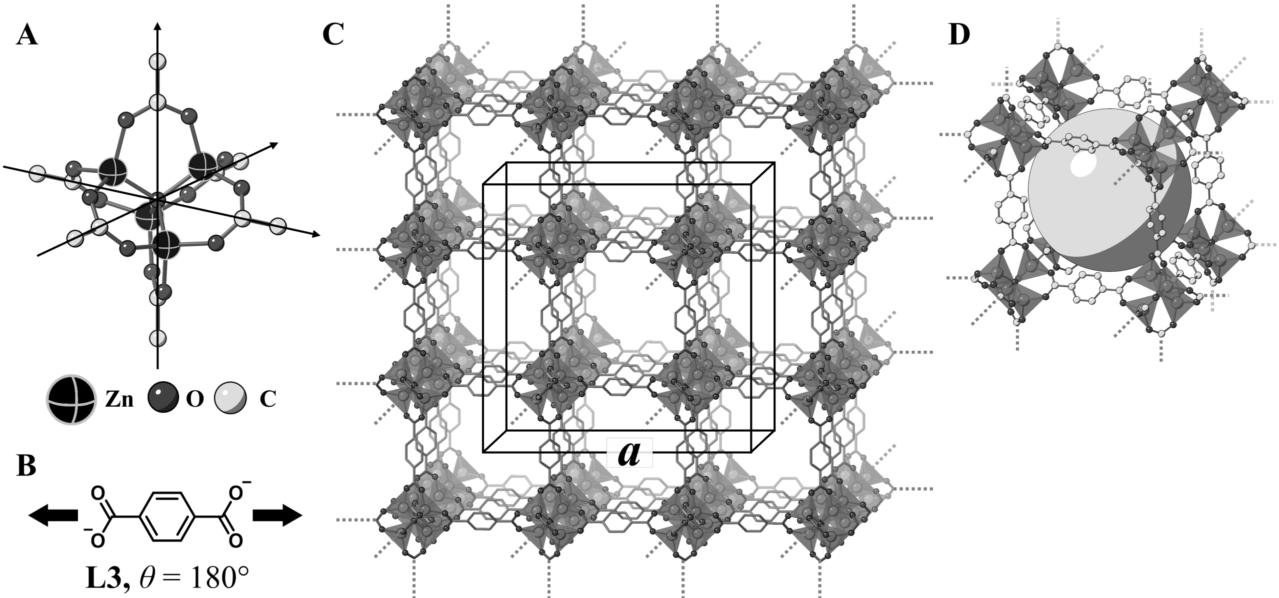


Fig. 3

C.2	**X** มี unit cell แบบ cubic โดยมีความยาวด้านเท่ากับ a (Fig. 3C) และมีความหนาแน่นเท่ากับ 0.592 g cm^{-3} **<u>คำนวณ</u>**หา a ในหน่วย [cm]	5pt

C.3	**X** ประกอบด้วยรูพรุนมากมาย และ **X** 1 g สามารถบรรจุแก๊ส CO_2 ในรูพรุนได้ 3.0×10^2 mL ที่ความดัน 1 bar และอุณหภูมิ 25 °C **<u>คำนวณ</u>**หาจำนวนโมเลกุลเฉลี่ยของ CO_2 ต่อ 1 รูพรุน	5pt

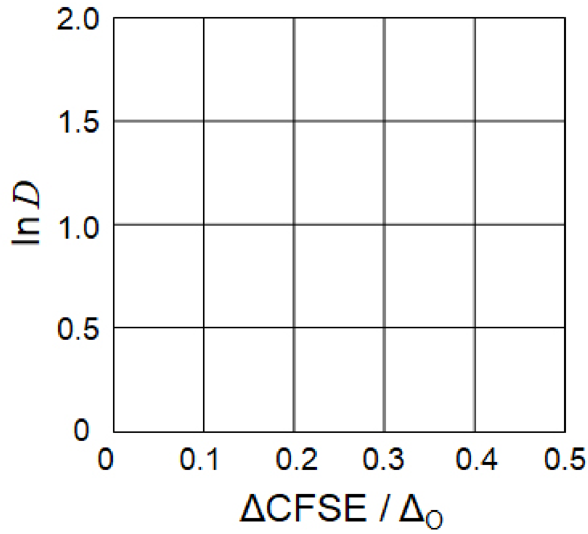
The Solid-State Chemistry of Transition Metals

Part A

A.1 (6 pt)

Cr^{2+} : ______________________ Δ_O, Mn^{2+} : ______________________ Δ_O , Co^{2+} : ______________________ Δ_O

A.2 (3 pt)



D : ____________________

A.3 (3 pt)

____

Part B

B.1 (6 pt)

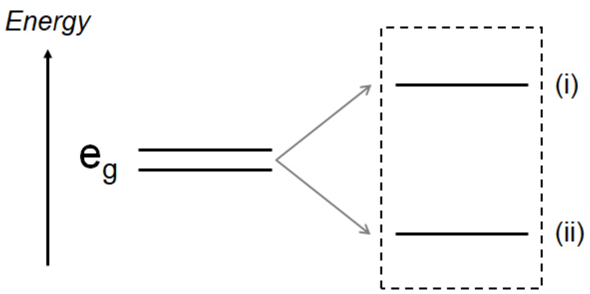
A : ____________________, B : ____________________

B.2 (4 pt)

$l_x =$ ____________________ nm, $l_z =$ ____________________ nm

B.3 (4 pt)

(i) : ______________________________ , (ii) : ______________________________



B.4 (4 pt)

________________________ %

Part C

C.1 (5 pt)

$n =$ __________________, $m =$ __________________

C.2 (5 pt)

$a =$ __________________ cm

C.3 (5 pt)

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

Playing with Non-benzenoid Aromaticity

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

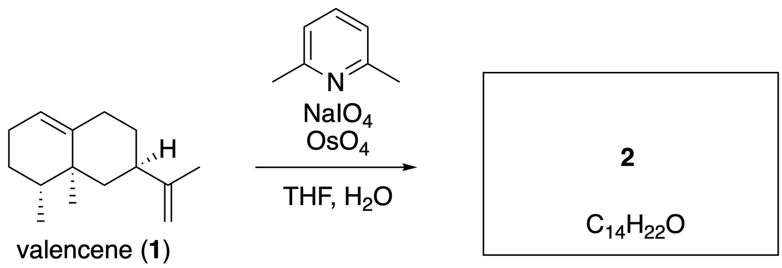
Prof. Nozoe (1902 – 1996) เริ่มงานวิจัยสารในกลุ่ม non-benzenoid aromatic compounds ซึ่งในปัจจุบันเป็นที่แพร่หลายในเคมีอินทรีย์

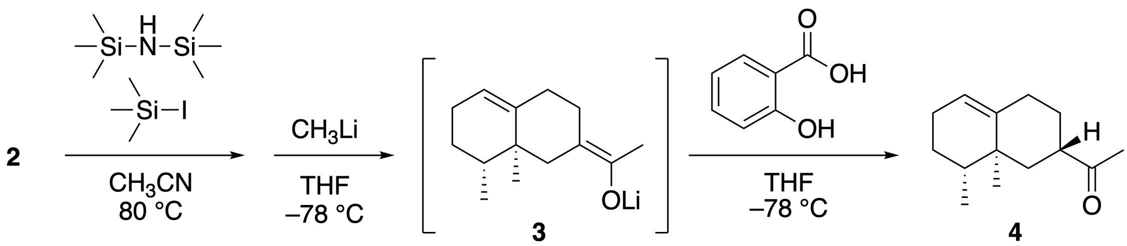
ที่มา: มหาวิทยาลัย Tohoku

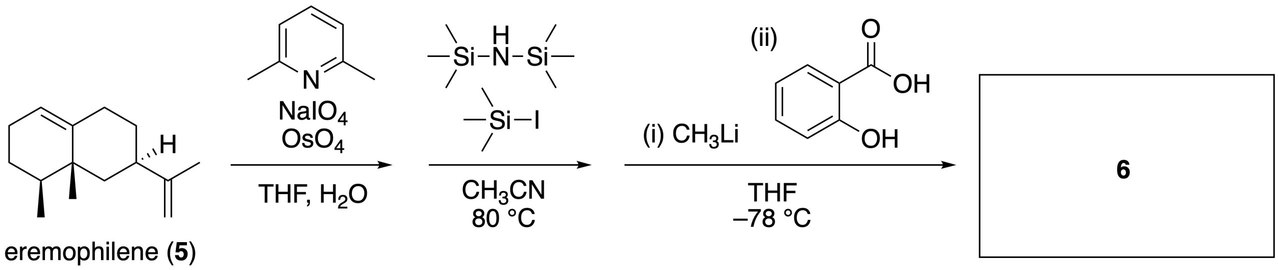
Part A

Leariifolianone เป็นสารผลิตภัณฑ์ธรรมชาติซึ่งมีโครงสร้างที่เป็นเอกลักษณ์ สามารถสกัดได้จาก Inula linariifolia สาร valencene (**1**) ถูกเปลี่ยนเป็นสาร **2** ภายในขั้นตอนเดียว สาร **2** สามารถเปลี่ยนเป็น ketone **4** ภายในสามขั้นตอนโดยเกิดผ่าน สาร **3** สาร Eremophilene (**5**) เปลี่ยนเป็นสาร **6** ภายในสี่ขั้นตอนที่เหมือนกัน

Inula linariifolia



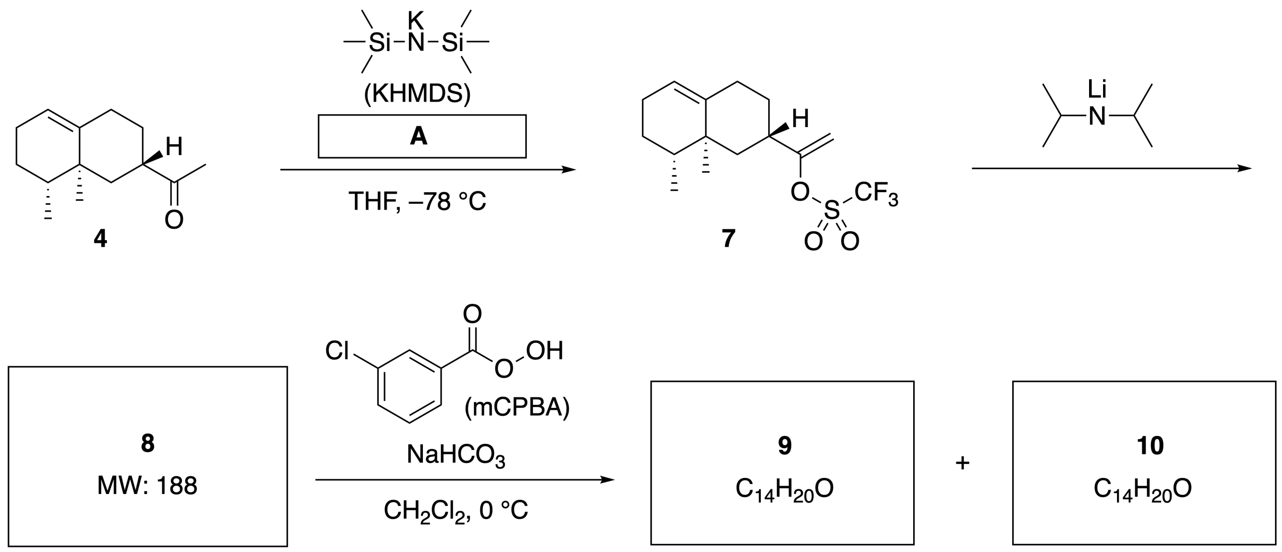


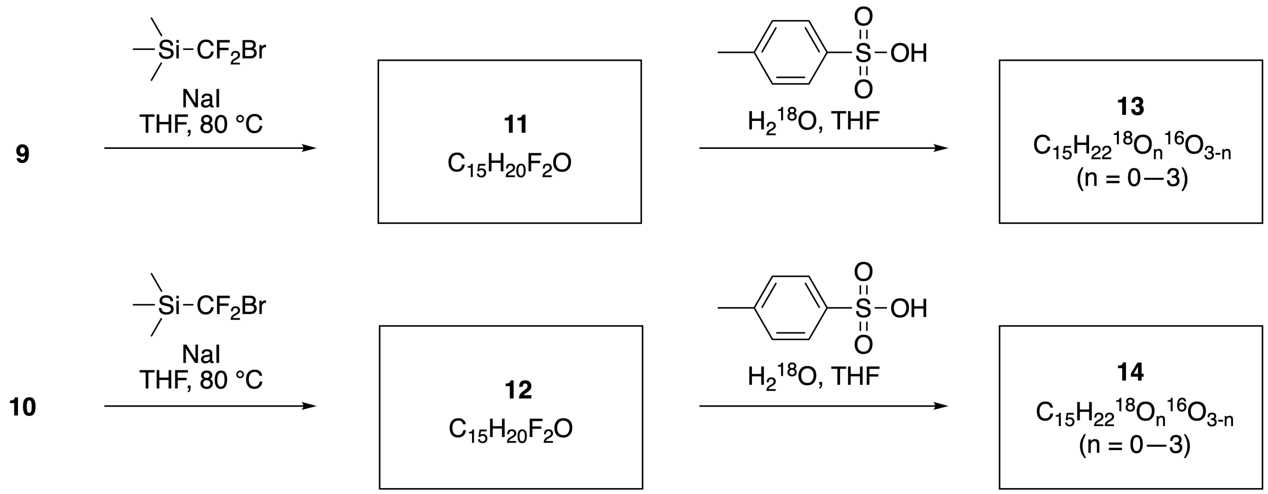


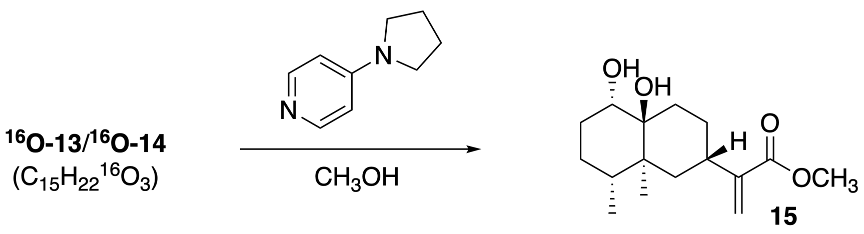
A.1	<u>**วาด**</u> โครงสร้างสาร **2** และ **6** โดยระบุ stereochemistry	5pt

จากนั้นนำสาร ketone **4** มาเปลี่ยนเป็นสาร ester **15** Stereocenters ทุกตำแหน่งของสาร **8** (molecular weight: 188) เป็นแบบเดียวกับสาร **7** สาร **9** และ **10** มี stereocenters จำนวน 5 ตำแหน่ง และไม่มีพันธะคู่ระหว่างคาร์บอน-

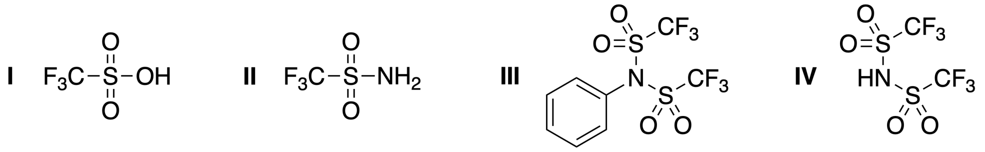
คาร์บอน ในกรณีที่ใช้ $H_2{}^{18}O$ แทน $H_2{}^{16}O$ จะได้ ^{18}O-labelled-lineariifolianones **13** และ **14** จาก สาร **11** และ **12** ตามลำดับ สาร **13** และ **14** เป็นไอโซเมอร์ที่เกิดจากการระบุตำแหน่ง ^{18}O (^{18}O-labelled isotopomers) หากไม่พิจาร-ณาการระบุตำแหน่งของไอโซโทป (ignoring isotope labelling) สาร **13** และ **14** จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นสารเดียวกันคือ สาร **15** ที่มีสเตอริโอเคมีเหมือนกัน (identical stereochemistry)


K
(KHMDS)
A
THF, −78 °C
H
O
4
H
O
S
CF3
O O
7
Li
N
8
MW: 188
Cl
O
OH
(mCPBA)
NaHCO3
CH2Cl2, 0 °C
9
C14H20O
+
10
C14H20O

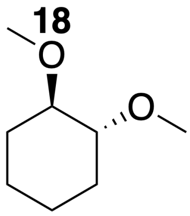

9
Si−CF2Br
NaI
THF, 80 °C
11
C15H20F2O
O
S−OH
O
H2 18O, THF
13
C15H22 18On 16O3-n
(n = 0—3)
10
Si−CF2Br
NaI
THF, 80 °C
12
C15H20F2O
O
S−OH
O
H2 18O, THF
14
C15H22 18On 16O3-n
(n = 0—3)


16O-13/16O-14
(C15H22 16O3)
N
N
CH3OH
OH
OH
H
O
OCH3
15

A.2 **<u>เลือก</u>** โครงสร้างที่เหมาะสมของสาร **A** 2pt

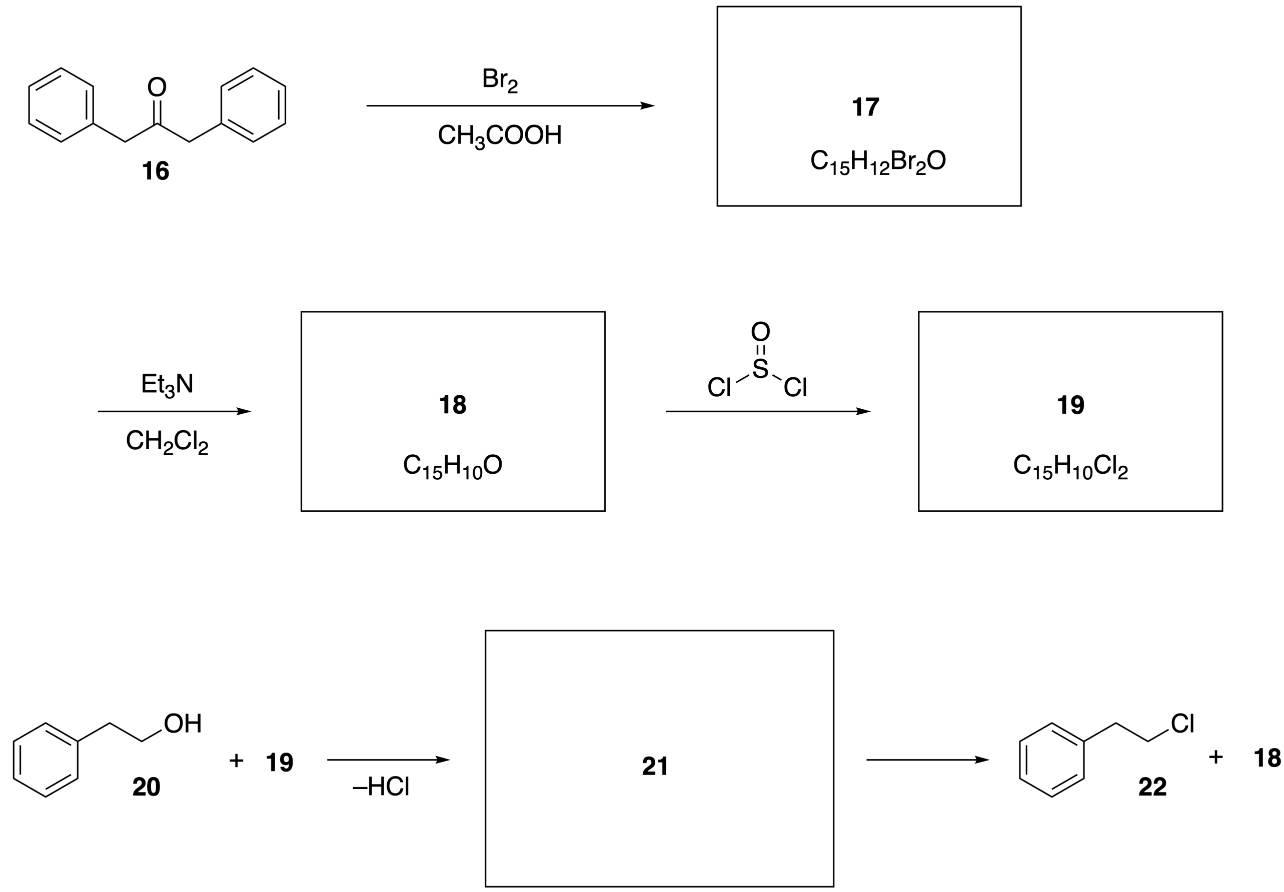


A.3 **<u>วาด</u>** โครงสร้างพร้อมทั้งระบุ stereochemistry ของสาร **8-14** โดย **<u>ระบุ</u>** ^{18}O atoms ที่เติม-เข้ามา บนโครงสร้างสาร **13** และ **14** ตามตัวอย่างด้านล่าง 19pt



Part B

การสังเคราะห์สาร **19** สามารถแสดงได้ตามแผนภาพด้านล่าง โดยสาร **19** สามารถใช้เป็นตัวกระตุ้น (activator) สำหรับ-แอลกอฮอล์ และสาร **20** เปลี่ยนเป็นสาร **22** ผ่านอินเทอร์มีเดียตที่เป็นคู่ไอออน (ion-pair intermediate) **21** ทั้งหมดนี้-เกี่ยวข้องกับ non-benzenoid aromaticity ถึงแม้ว่าสามารถตรวจพบการเกิดสาร **21** ด้วย NMR แต่สาร **21** จะค่อย ๆ สลายตัวกลายเป็นสาร **18** และ **22**



[1]H NMR (CD_3CN, ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)

21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

B.1	<u>**วาด**</u> โครงสร้างสาร **17-19** และ **21** โดยไม่ต้องระบุ stereochemistry		10pt

Playing with Non-benzenoid Aromaticity

Part 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)

Part B

B.1 (10 pt)

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

IChO
Problem 8
Cover sheet

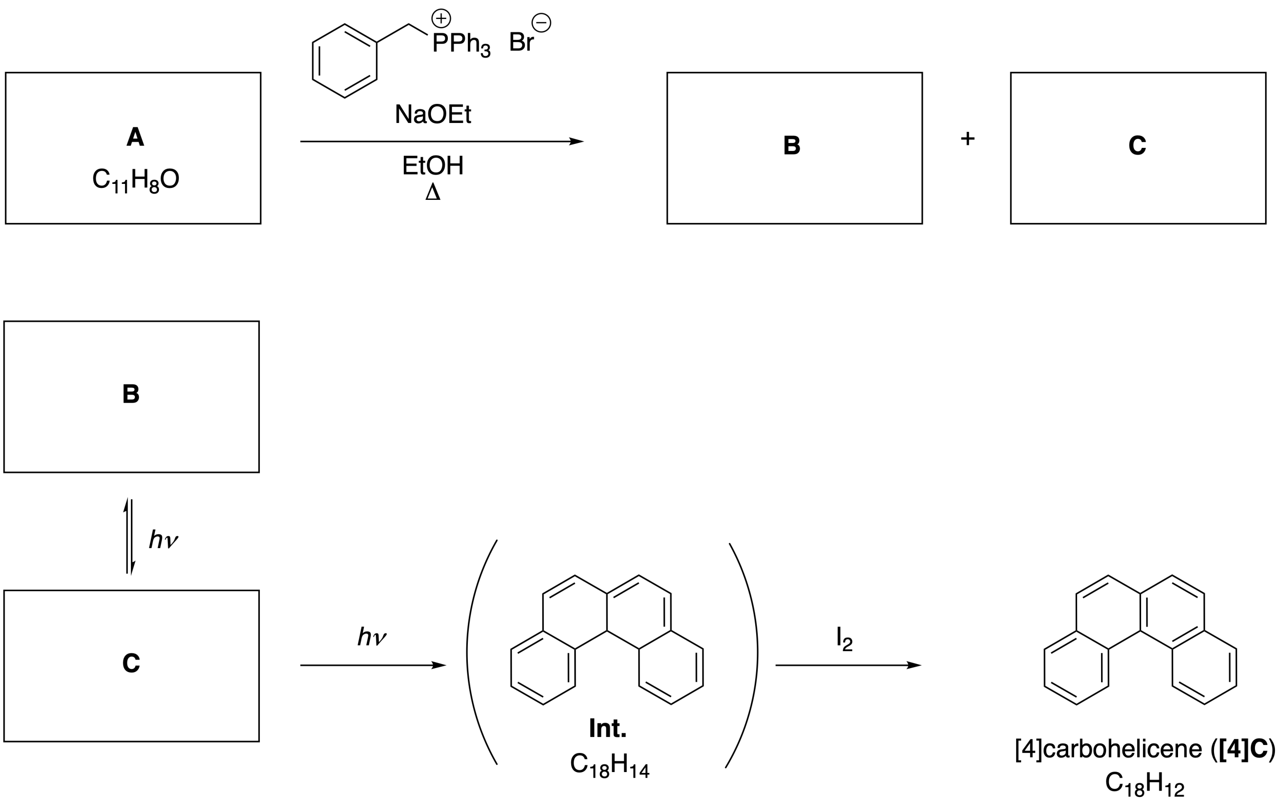
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

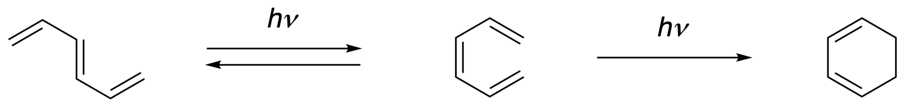
11 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Total**
Points	9	3	7	3	4	**26**
Score						

Part A

[n]carbohelicenes เป็นชื่อเรียกสารประกอบ polycyclic aromatic hydrocarbons ที่เชื่อมต่อกันในตำแหน่ง ortho ไปเรื่อยๆ (ในที่นี้ n แสดงจำนวนของวง six-membered rings) (ดูภาพด้านล่าง) การเตรียม [4]Carbohelicene (**[4]C**) สามารถทำได้อย่างมีประสิทธิภาพด้วยปฏิกิริยา photoreaction ดังแสดงด้านล่าง โดยเกิดผ่าน intermediate (**Int.**) ที่สามารถถูก oxidized ด้วย iodine



ปฏิกิริยา photoreaction เกิดผ่านขั้นตอนที่คล้ายกับตัวอย่างต่อไปนี้

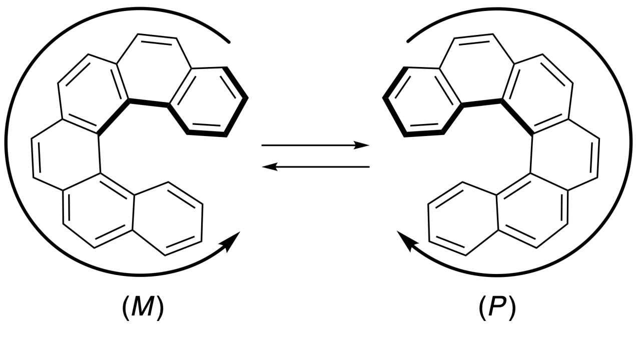


หมายเหตุ: สำหรับการตอบคำถามในข้อ 8 ทั้งหมด ให้วาดพันธะเดี่ยวสลับกับพันธะคู่ในคำตอบ เหมือนกับตัวอย่าง-ของ carbohelicene ที่แสดงไว้ ห้ามวาดวงกลมเพื่อใช้แทน conjugated π systems

A.1	<u>**วาด**</u> โครงสร้างของสาร **A–C** โดยต้องระบุสเตอริโอเคมี	9pt

A.2	ความพยายามในการสังเคราะห์ [5]carbohelicene ด้วย phosphonium salt เดียวกัน-กับที่แสดงไว้ และ สารตั้งต้นที่เหมาะสม พบว่าเกิด [5]carbohelicene เพียงเล็กน้อยเท่า-นั้น แต่การสังเคราะห์นี้ให้ผลิตภัณฑ์เป็นสาร **D** ที่มีมวลโมเลกุลน้อยกว่ามวลโมเลกุลของ [5]carbohelicene อยู่ 2 Da ^{1}H NMR chemical shifts ของสาร **D** เป็นดังแสดงด้านล่าง <u>**วาด**</u> โครงสร้างของสาร **D** **[D** (δ, ppm in CS_2, r.t.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)**]**	3pt

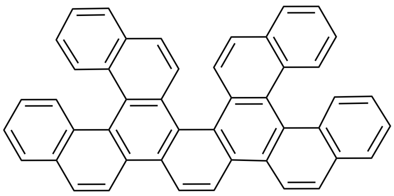
[5]- และ [n]carbohelicenes ที่มีค่า n มากขึ้น มีความไครัลแบบเกลียว (helical chirality) และการเปลี่ยนระหว่าง enantiomers ของสาร helicenes กลุ่มนี้เกิดขึ้นได้ช้ามากๆ ที่อุณหภูมิห้อง ความไครัลของ [n]carbohelicenes สามารถกำหนดได้เป็น (M) หรือ (P) ดังแสดงด้านล่าง



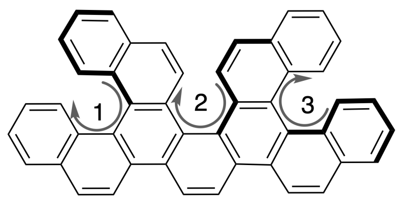
[n]Carbohelicenes ที่มีค่า n มากกว่า 4 สามารถถูกแยกให้เป็นแต่ละ enantiomer ได้ด้วย chiral column chromatography ซึ่งถูกพัฒนาโดย Prof. Yoshio Okamoto

Photo courtesy: The Japan Prize Foundation

Multiple helicenes คือโมเลกุลที่มีส่วนประกอบที่คล้ายกับโครงสร้างของ helicine (helicene-like structures) ตั้งแต่สองโมเลกุลขึ้นไป เมื่อพิจารณา helical chirality จะพบว่า multiple helicene สามารถมี steroisomer ได้หลายแบบ ตัวอย่างเช่น สาร **E** มีส่วนประกอบที่คล้ายกับ [5]carbohelicene สามโครงสร้างในหนึ่งโมเลกุลของสาร **E** Stereoisomer หนึ่งของสาร **E** สามารถเขียนได้เป็น (P, P, P) ดังแสดงด้านล่าง

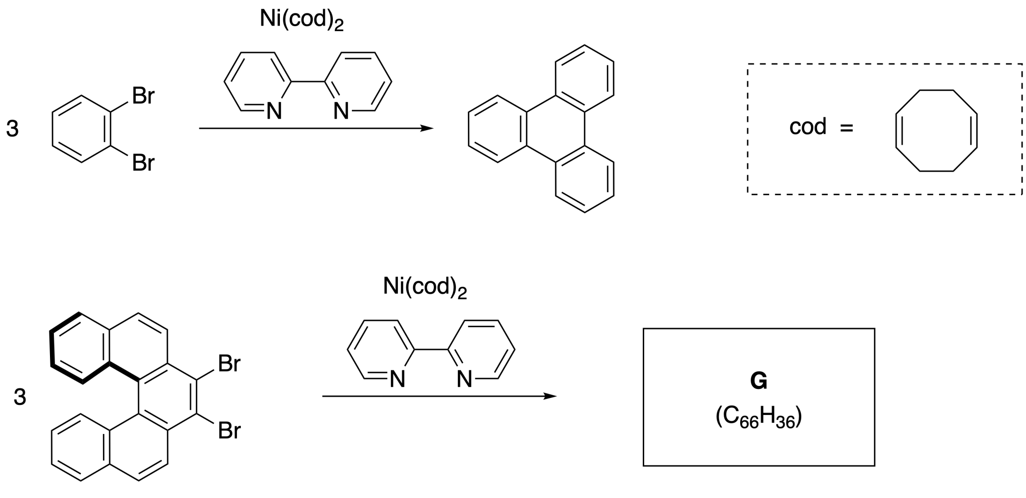


E



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

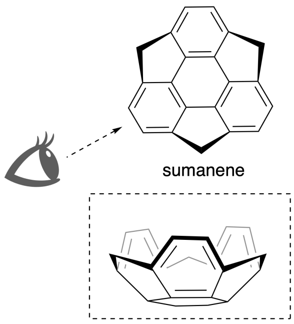
A.3 ปฏิกิริยา trimerization ของ 1,2-dibromobenzene ที่ใช้ nickel ให้ผลิตภัณฑ์เป็น triphenylene เมื่อนำ enantiomer หนึ่งของ **F**, (P)-**F**, มาทำปฏิกิริยาแบบเดียวกัน-นี้จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น multiple helicene **G** ($C_{66}H_{36}$) กำหนดให้ไม่มีการเปลี่ยนแปลง stereoisomers ระหว่างที่เกิดปฏิกิริยา **<u>แสดง</u>** stereoisomers ที่เป็นไปได้ **<u>ทั้งหมด</u>** ของ **G** ที่เกิดจากกระบวนการนี้ โดยห้ามแสดงซ้ำ ทั้งนี้ให้วาดโครงสร้างของ isomer 1 โครง-สร้างเป็นตัวอย่าง และแสดงความเป็นไครัลดังตัวอย่างด้านบน พร้อมทั้งแสดงตัวเลขกำกับ-ด้วย ในส่วนของ stereoisomers อื่นๆ สามารถแสดงด้วยระบบตัวเลขที่กำกับตำแหน่ง-ของความเป็นไครัล และ ระบุ M และ P ให้สอดคล้องกับระบบตัวเลขเหล่านั้น ยกตัวอย่าง-เช่น stereoisomers อื่นๆของ **E** สามารถแสดงได้ดังนี้ (1, 2, 3) = (P, M, P), (P, M, M), (P, P, M), (M, M, M), (M, M, P), (M, P, P), และ (M, P, M). 7pt



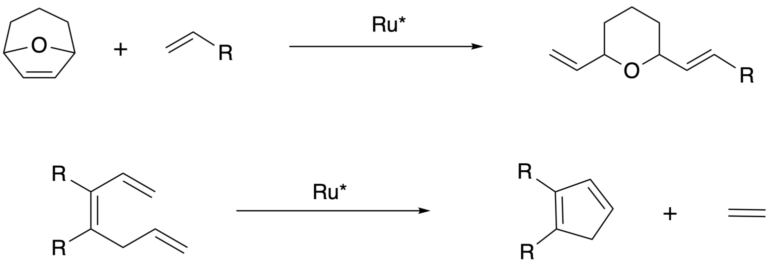
(*P*)-**F**

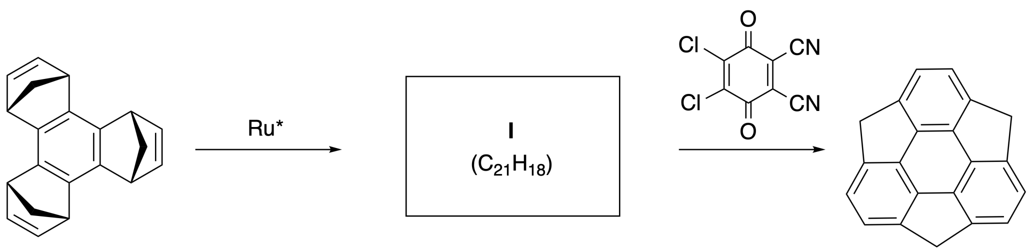
Part B

Sumanene เป็นโมเลกุล hydrocarbon ที่มีรูปร่างคล้ายถ้วย (bowl-shaped) โดยถูกค้นพบครั้งแรกในญี่ปุ่นในปี 2003 ชื่อของ "sumanene" มาจากภาษาฮินดูสันสกฤต "suman" ที่แปลว่าดอกทานตะวัน การสังเคราะห์ sumanene สามารถ-ทำได้โดยลำดับปฏิกิริยาที่ประกอบไปด้วยปฏิกิริยาการเปิดวงและปิดวงเมทาธีสิส (ring-opening and a ring-closing metathesis)

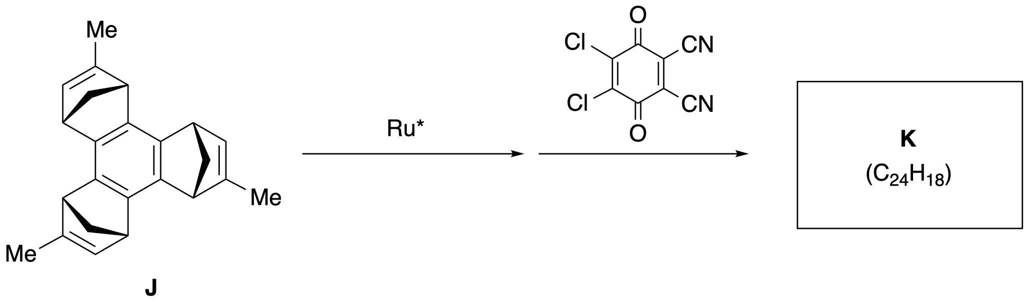


ตัวอย่างของปฏิกิริยา metathesis ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ruthenium (Ru*) ดังแสดงด้านล่าง





B.1	<u>**วาด**</u> โครงสร้างของ intermediate **I** (โดยไม่ต้องระบุสเตอริโอเคมี)	3pt



B.2	เมื่อใช้สารตั้งต้น **J** ที่ optically active ในการทำปฏิกิริยาที่เหมือนกันนี้จะให้ sumanene derivative **K** ที่ optically active โดยไม่มีการเกิด inversion ของ stereocenters ใน **J** ระหว่างที่เกิดปฏิกิริยา metathesis **<u>วาด</u>** โครงสร้างของ **K** พร้อมระบุ stereochemistry ที่เหมาะสม	4pt

Dynamic Organic Molecules and Their Chirality

Part A

A.1 (9 pt)

A (3 pt)	**B** (3 pt)	**C** (3 pt)

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

Part B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

IChO
Problem 9
Cover sheet

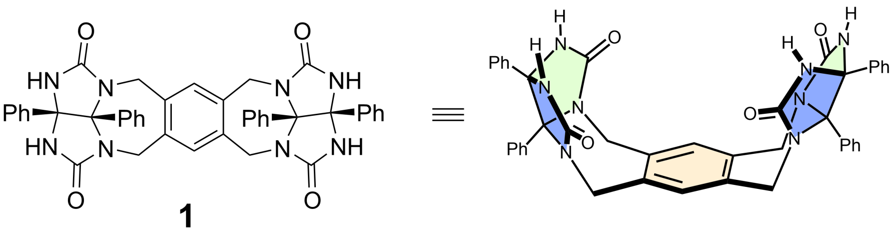
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Likes and Dislikes of Capsule

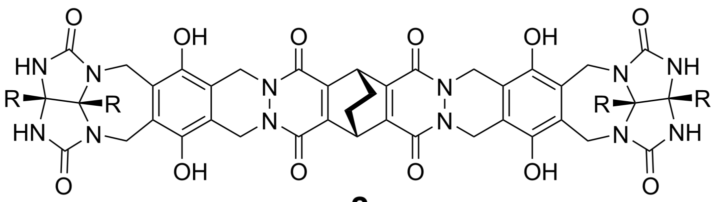
10 % of the total						
Question	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Total**
Points	13	2	2	3	3	**23**
Score						

เด็กที่ดีไม่ควรทำสิ่งนี้ แต่หากเราเลาะตะเข็บลูกเทนนิสออก เราจะได้ส่วนที่มีรูปร่างคล้ายตัว U สองส่วน

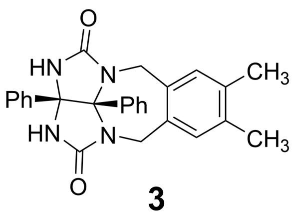
จากความคิดนี้ สารประกอบ **1** และ **2** ได้ถูกสังเคราะห์ให้เป็นโครงสร้างที่มีรูปคล้ายตัว U โดยมีขนาดที่ต่างกัน สารประกอบ **3** ได้ถูกเตรียมเพื่อใช้เปรียบเทียบกับสาร **1** และได้มีการศึกษาพฤติกรรมในการเป็นแคปซูลของสารกลุ่มนี้



1

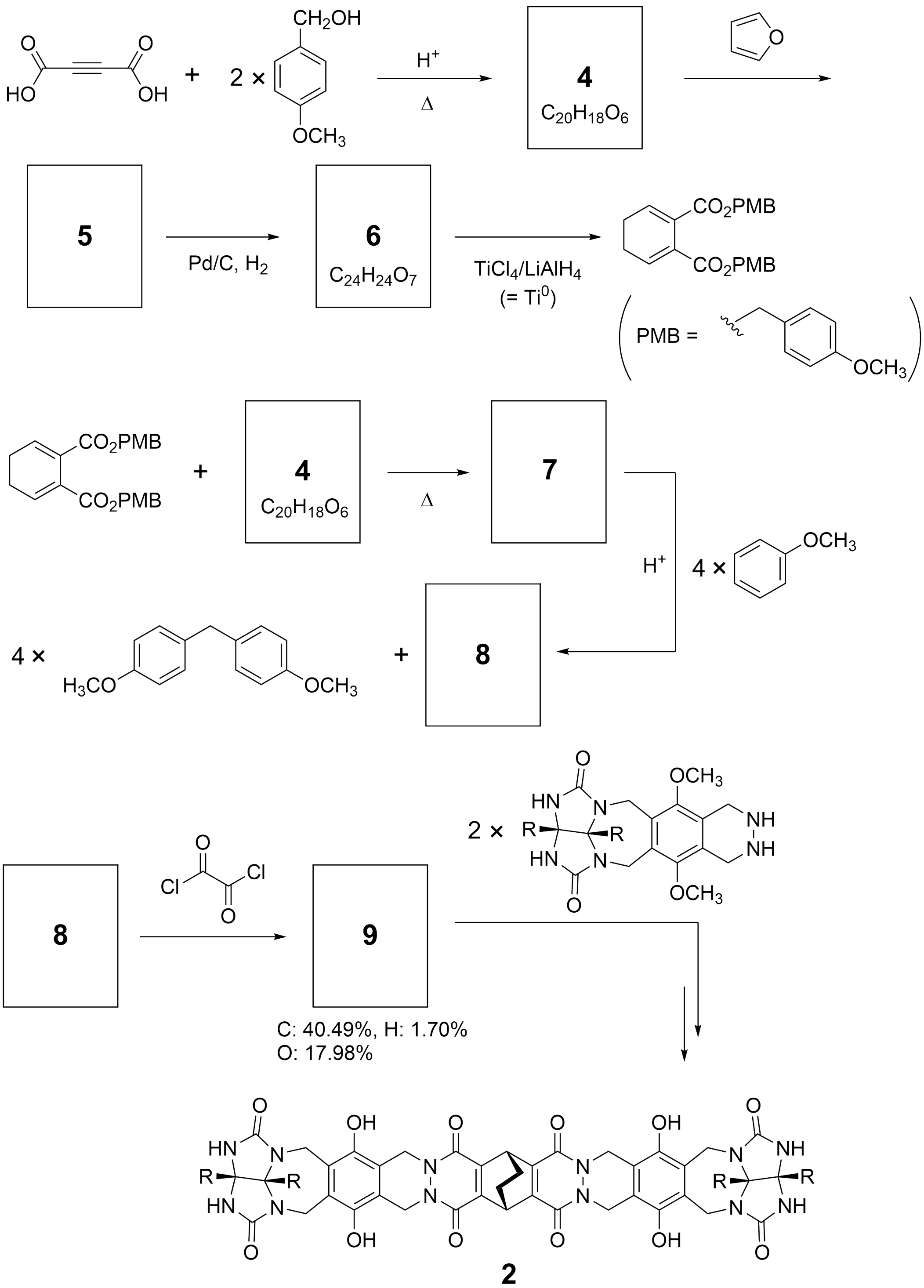


2



3

กระบวนการสังเคราะห์ของ **2** ได้ถูกแสดงไว้ด้านล่าง องค์ประกอบทางธาตุ (elemental composition) ของสารประกอบ **9** เป็นดังนี้: C; 40.49%, H; 1.70%, และ O; 17.98% โดยมวล



A.1	<u>**วาด**</u> โครงสร้างของสาร **4–9** โดยไม่ต้องระบุ stereochemistry สามารถใช้ "PMB" แทน-การวาดโครงสร้างของหมู่ p-methoxybenzyl ที่แสดงไว้ใน scheme ด้านบน	13pt

ใน mass spectrum ของ **1** พบชัดเจนว่ามี ion peak ที่สอดคล้องกับ dimer ($\mathbf{1}_2$) แต่ใน spectrum ของ **3** ไม่พบ ion peak ของ $\mathbf{3}_2$ ใน ^{1}H NMR spectra ของสารละลายของ $\mathbf{1}_2$ พบว่า NH protons ทั้งหมดที่มาจากสาร **1** เหมือนกันทาง-เคมี (chemically equivalent) และมีค่า chemical shift ของโปรตอนเหล่านี้แตกต่างจาก NH protons ของ **3** อย่างมาก ข้อมูลเหล่านี้แสดงให้เห็นว่ามีการสร้างพันธะไฮโดรเจน (hydrogen bonds) ระหว่างส่วนของ NH หลายส่วนใน **1** และอะ-ตอม **X** หลายอะตอมในอีกโมเลกุลหนึ่งของ **1** เพื่อสร้าง dimeric capsule

A.2	<u>**วงกลมล้อมรอบ**</u> อะตอม **X** ในสาร **1** ที่เหมาะสม (อาจมีมากกว่าหนึ่งอะตอม)	2pt

A.3	<u>**บอก**</u> จำนวน hydrogen bonds ใน dimeric capsule ($\mathbf{1}_2$)	2pt

Dimeric capsule ของ **1** ($\mathbf{1}_2$) มีที่ว่างด้านในที่สามารถบรรจุโมเลกุลขนาดเล็ก Z ที่เหมาะสม ปรากฏการณ์นี้สามารถ-แสดงได้ด้วยสมการดังนี้

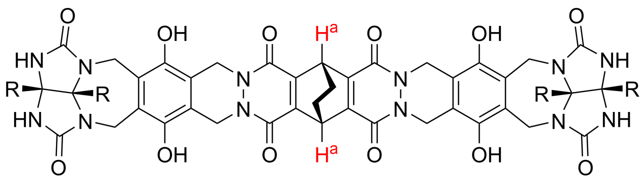
$$\mathrm{Z} + \mathbf{1}_2 \rightarrow \mathrm{Z}@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

ค่าคงที่สมดุลในการบรรจุ (encapsulation) ของ Z ใน $\mathbf{1}_2$ แสดงได้ด้านล่าง

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

การบรรจุ (encapsulation) โมเลกุลใน capsule สามารถศึกษาได้โดย NMR spectroscopy ตัวอย่างเช่น $\mathbf{1}_2$ ใน C_6D_6 ก่อนและหลังการเติม CH_4 ให้สัญญาณใน ^{1}H NMR spectra ที่แตกต่างกัน

สารประกอบ **2** ก็สามารถเกิดเป็น dimeric capsule ($\mathbf{2}_2$) ที่มีความแข็งแรง และมีขนาดใหญ่กว่า เมื่อทำการวัด ^{1}H NMR spectrum ของ $\mathbf{2}_2$ ใน C_6D_6, C_6D_5F, และสารละลายผสมระหว่าง C_6D_6/C_6D_5F โดยกำหนดให้สภาวะอื่นๆคงที่ ค่า chemical shifts ของ H^a proton ในสาร **2** ในสารละลายต่างๆถูกแสดงไว้ด้านล่าง ทั้งนี้ไม่พบสัญญาณอื่นๆ จาก H^a ในสาร **2** นอกเหนือไปจากที่แสดง ให้พิจารณาว่าพื้นที่ด้านในของ capsule จะถูกเติมด้วยโมเลกุลของสารละลายจำ-นวนมากที่สุดที่เป็นไปได้ และสัญญาณแต่ละสัญญาณมาจาก capsule ที่ถูกเติม (filled capsule) หนึ่งชนิด



2

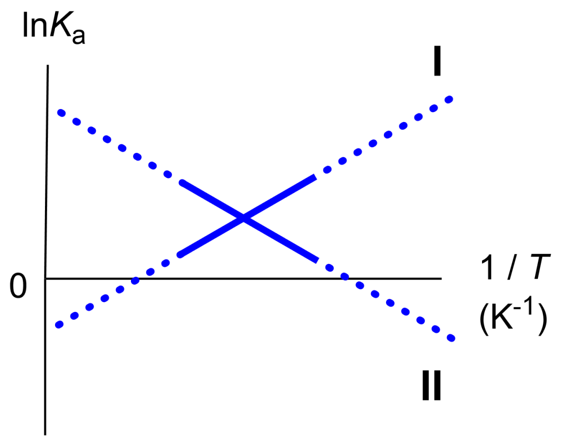
สารละลาย	δ (ppm) ของ H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

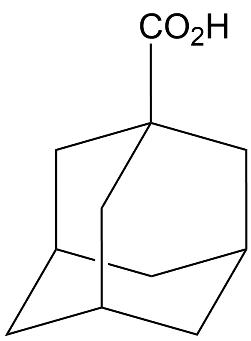
A.4	**<u>แสดง</u>** จำนวนโมเลกุล C_6D_6 และ C_6D_5F ที่ถูกบรรจุอยู่ใน $\mathbf{2}_2$ ที่ให้สัญญาณ H^a แต่ละสัญ-ญาณ	3pt

การวัด ^{1}H NMR ใน C_6D_6 พบว่า $\mathbf{2}_2$ สามารถบรรจุ 1-adamantanecarboxylic acid (AdA) ได้หนึ่งโมเลกุล และค่าคงที่ association constants (K_a) ที่อุณหภูมิต่างๆ ถูกแสดงไว้ด้านล่าง [solvent@$\mathbf{2}_2$] แสดงถึงสปีชีส์ (species) ที่สามารถมี solvent หนึ่งหรือมากกว่าหนึ่งโมเลกุลก็ได้ (one or more solvent molecules)

$$K_\mathrm{a} = \frac{[\mathrm{Z@}\mathbf{2}_2]}{[\mathrm{Z}][\mathrm{solvent@}\mathbf{2}_2]} \tag{3}$$

ในกรณีที่คล้ายกัน ค่าคงที่ K_a ของ CH_4 และ $\mathbf{1}_2$ ที่อุณหภูมิต่างๆ สามารถถูกแสดงโดยใช้ eq (2) ค่าคงที่เหล่านี้สามารถ-วัดได้จาก ^{1}H NMR โดยแสดง plots ของ association constants ทั้งสอง (ในรูปแบบของ ln K_a vs 1/T) ไว้ด้านล่าง





AdA

โมเลกุล C_6D_6 ไม่สามารถถูกบรรจุอยู่ใน $\mathbf{1}_2$ จาก line **II**, การเปลี่ยนแปลง entropy (ΔS) มีค่าเป็น (1) และการ-เปลี่ยนแปลงทาง enthalpy (ΔH) มีค่าเป็น (2) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแรงขับเคลื่อน (driving force) ในการเกิดการบรรจุ (encapsulation) ใน line **II** เกิดจาก (3) ดังนั้น line **I** เกี่ยวข้องกับ (4) และ line **II** เกี่ยวข้องกับ (5)

A.5 <u>**เลือก**</u> ตัวอักษร A หรือ B ตามที่กำหนดให้ต่อไปนี้ เพื่อเติมในช่องว่าง (1)–(5) ให้ถูกต้อง 3pt

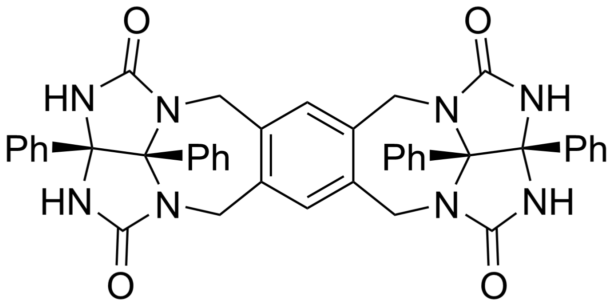
	A	B
(1)	บวก (positive)	ลบ (negative)
(2)	บวก (positive)	ลบ (negative)
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ และ CH_4	$\mathbf{2}_2$ และ AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ และ CH_4	$\mathbf{2}_2$ และ AdA

Likes and Dislikes of Capsule

A.1 (13 pt)

4 (2 pt)	**5** (3 pt)
6 (2 pt)	**7** (2 pt)
8 (2 pt)	**9** (2 pt)

A.2 (2 pt)



A.3 (2 pt)

A.4 (3 pt)

δ (ppm) ของ H[a]	จำนวนของ C_6D_6	จำนวนของ C_6D_5F
4.60 ppm		
4.71 ppm		
4.82 ppm		

A.5 (3 pt)

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

(4) : ______ (5) : ______