TJK-1 C-0 C
Shahzod Nazirov

IChO
General instructions
Cover sheet

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

G0-1

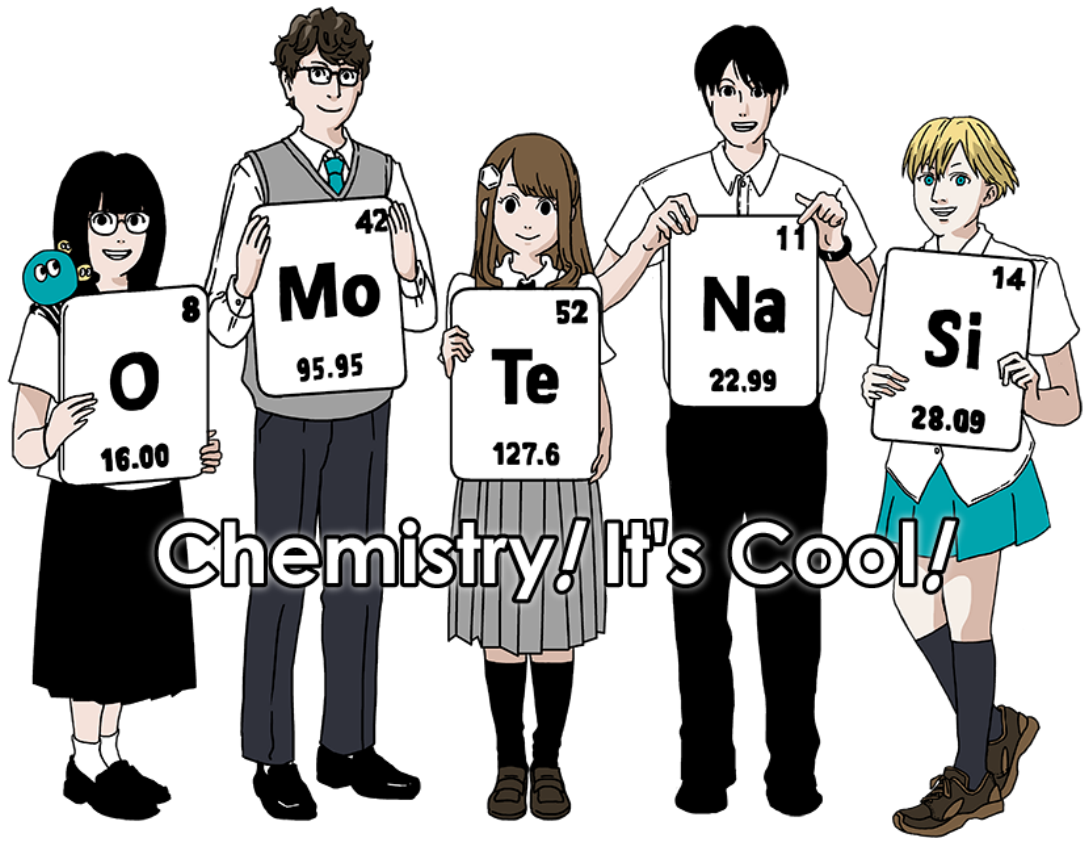
Russian Tajik (Tajikistan)

Международная химическая олимпиада 2021 Япония

53 МХО 2021 Япония

25 июля – 2 августа 2021

https://www.icho2021.org



Общие указания

- Записывать ответы можно только ручкой.
- Можно использовать только непрограммируемый калькулятор.
- Комплект состоит из **9 задач**.
- Решать задачи можно в любом порядке.
- Вам дается **5 часов** на решение всех задач.
- **Начинайте** работу только после команды **СТАРТ**.
- Все результаты должны быть записаны ручкой в соответствующих полях листов ответа. Для черновиков используйте оборотную сторону листов с заданиями. Помните, что ответы, записанные за пределами отведенных для них мест, не будут оценены.
- Записывайте все вычисления. Полный балл за расчетные вопросы дается только, если правильный ответ подтвержден расчетами.
- Официальный наблюдатель предупредит Вас за **30 минут** до окончания тура.
- Когда прозвучит команда **СТОП**, Вы должны **прекратить** работу. Невыполнение этого требования приведет к дисквалификации.
- Если Вам что-то неясно в переводе, Вы можете попросить официальную английскую версию заданий.
- Нельзя покидать свое рабочее место без разрешения. Если Вам потребуется помощь (сломался калькулятор, нужно в туалет и т.п.), поднимите руку и подождите, пока к Вам не подойдет официальный наблюдатель.

УДАЧИ!

Задачи и баллы

	Название	Общие баллы	Процент
1	Водород на поверхности металла	**24**	**11**
2	Изотопы в природе	**35**	**11**
3	Закон Бугера-Ламберта-Бера?	**22**	**8**
4	Редокс-химия цинка	**32**	**11**
5	Загадочный кремний	**60**	**12**
6	Химия твердых соединений переходных металлов	**45**	**13**
7	Ароматичность небензоидного типа	**36**	**13**
8	Динамические органические молекулы и их хиральность	**26**	**11**
9	Что капсулы любят, а что нет	**23**	**10**
		Всего	**100**

Физические константы, единицы и уравнения

Константы и единицы

Скорость света в вакууме	$c = 2.99792458 \times 10^{8}$ м с$^{-1}$
Постоянная Планка	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}$ Дж с
Элементарный заряд	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}$ Кл
Масса электрона	$m_{\mathrm{e}} = 9.10938370 \times 10^{-31}$ кг
Диэлектрическая константа (диэлектрическая проницаемость вакуума)	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}$ Ф м$^{-1}$
Постоянная Авогадро	$N_{\mathrm{A}} = 6.02214076 \times 10^{23}$ моль$^{-1}$
Постоянная Больцмана	$k_{\mathrm{B}} = 1.380649 \times 10^{-23}$ Дж К$^{-1}$
Постоянная Фарадея	$F = N_{\mathrm{A}} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}$ Кл моль$^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	$R = N_{\mathrm{A}} \times k_{\mathrm{B}} = 8.31446261815324$ Дж К$^{-1}$ моль$^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2}$ л атм К$^{-1}$ моль$^{-1}$
Атомная единица массы	$u = 1$ Да $= 1.66053907 \times 10^{-27}$ кг
Стандартное давление	$p = 1$ бар $= 10^{5}$ Па
Нормальное атмосферное давление	$p_{\text{атм}} = 1.01325 \times 10^{5}$ Па
Ноль градусов Цельсия	$0\,^{\circ}$C $= 273.15$ K
Ангстрем	1 Å $= 10^{-10}$ м
Пикометр	1 пм $= 10^{-12}$ м
Электронвольт	1 эВ $= 1.602176634 \times 10^{-19}$ Дж
Миллионная доля	1 ppm(м.д.) $= 10^{-6}$
Миллиардная доля	1 ppb $= 10^{-9}$
Триллионная доля	1 ppt $= 10^{-12}$
Число ”пи”	$\pi = 3.141592653589793$
Основание натуральных логарифмов (число Эйлера)	$e = 2.718281828459045$

Уравнения

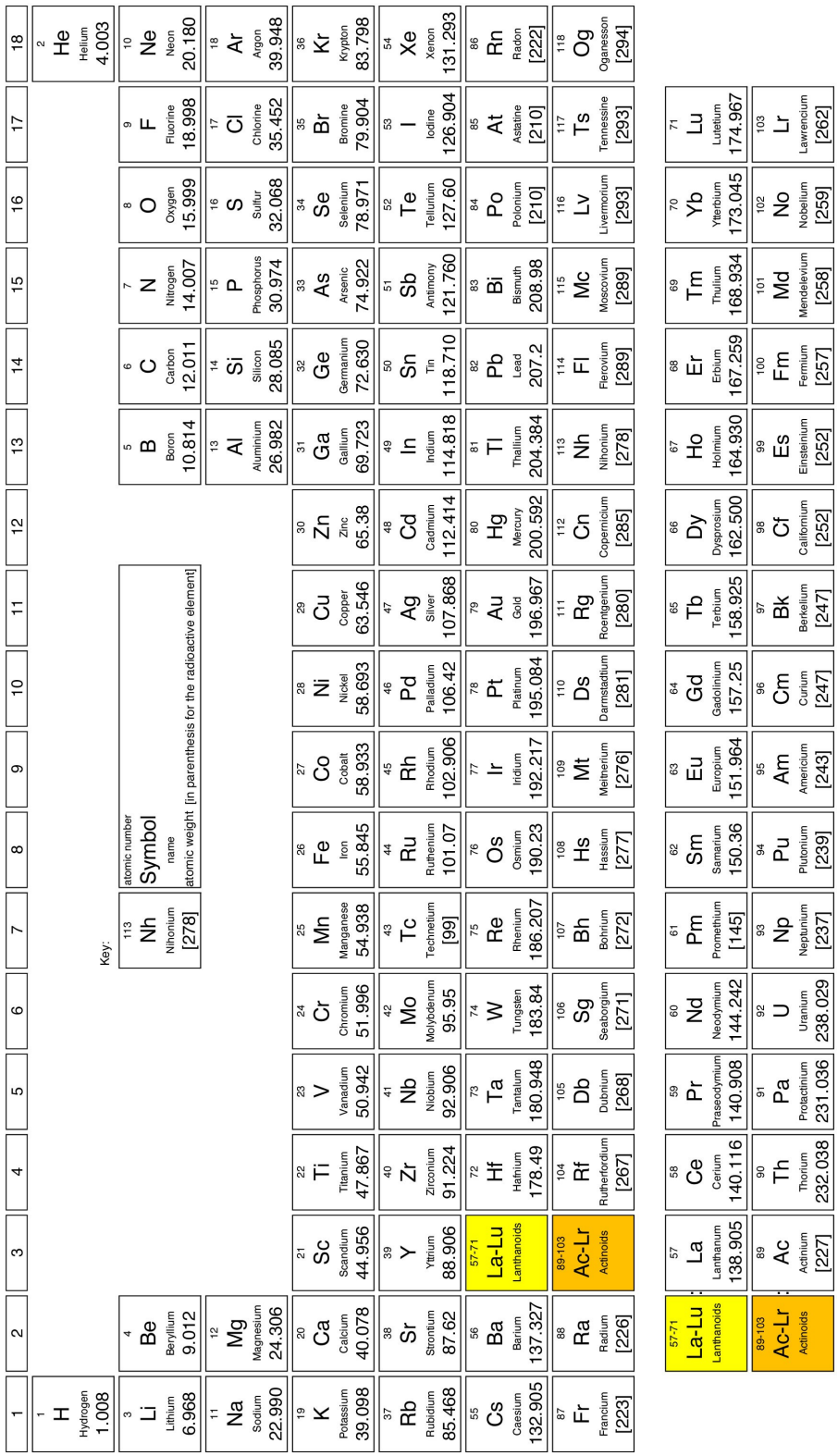
Уравнение идеального газа	$PV = nRT$ где P - давление, V - объем, n - число молей, T - абсолютная температура идеального газа.
Закон Кулона	$F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ где F - сила электростатического взаимодействия, $k_e (\simeq 9.0 \times 10^9$ Н м^2 Кл$^{-2})$ - постоянная Кулона, q_1 и q_2 - величины зарядов, r - расстояние между зарядами.
Первый закон термодинамики	$\Delta U = q + w$ где ΔU - изменение внутренней энергии, q - теплота, w - работа.
Энтальпия H	$H = U + PV$
Формула Больцмана для энтропии S	$S = k_B \ln W$ где W - число микросостояний.
Изменение энтропии ΔS	$\Delta S = \frac{q_{обр}}{T}$ где $q_{обр}$ - теплота обратимого процесса.
Энергия Гиббса G	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$ где K - константа равновесия, z - число электронов, E° - стандартная эдс.
Реакционное отношение Q	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ для реакции aA $+ b$B $\rightleftharpoons c$C $+ d$D $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c [\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a [\mathrm{B}]^b}$ где [A] - молярная концентрация A.

Теплота Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$ где c_{m} - молярная теплоемкость, не зависящая от температуры.
Уравнение Нернста для ОВР	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$ где C_{ox} - концентрация окисленной формы, C_{red} - концентрация восстановленной формы.
Уравнение Аррениуса	$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ где k - константа скорости, A - предэкспоненциальный множитель, E_a - энергия активации. $\exp(x) = e^x$
Уравнение Бугера-Ламберта-Бера	$A = \varepsilon l c$ где A - поглощение, ε - молярный коэффициент поглощения, l - длина оптического пути, c - молярная концентрация вещества в растворе.
Уравнение Гендерсона-Хассельбальха	Для равновесия $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$ с константой кислотности K_{a}, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Энергия фотона	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ где ν - частота, λ - длина волны света.
Сумма геометрической прогрессии	При $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Приближенные формулы	При $x \ll 1$, $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

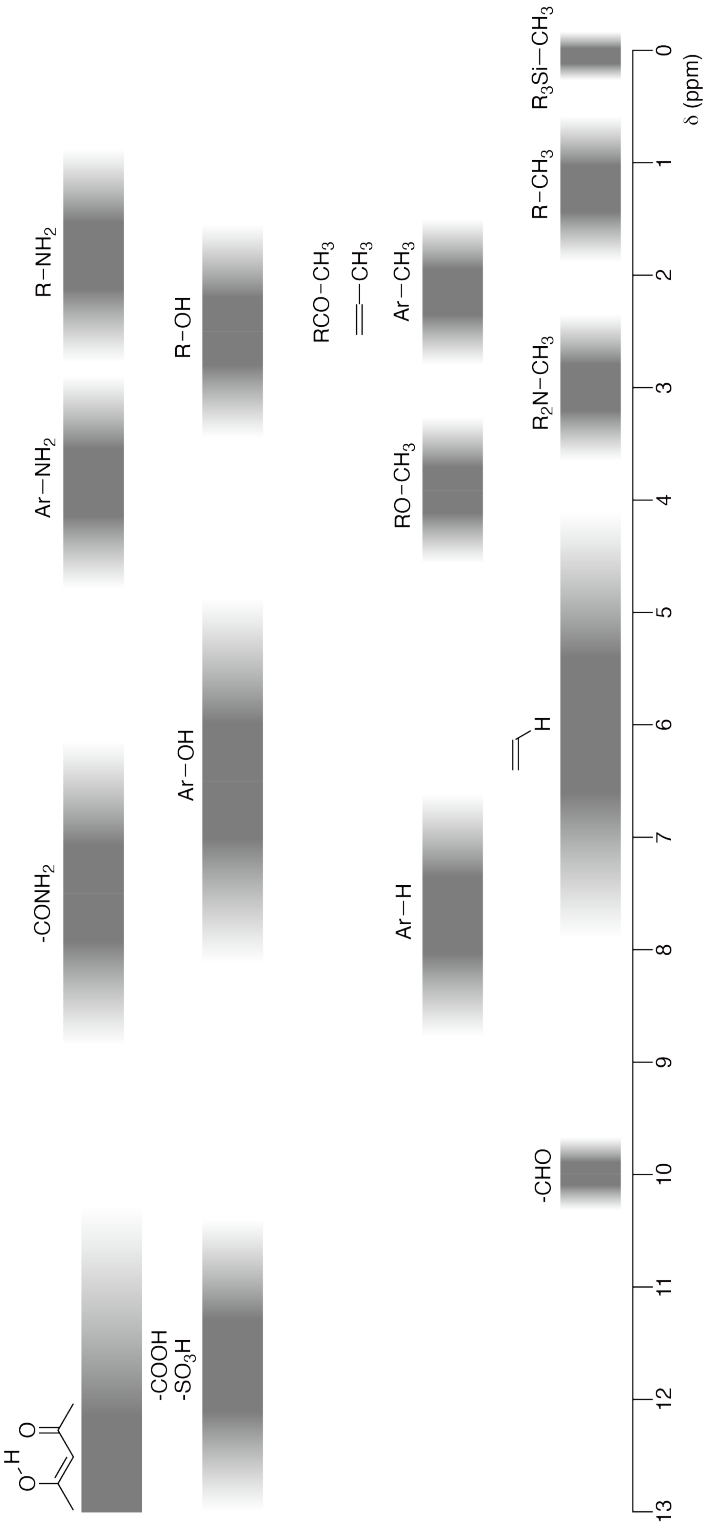
G0-6

Russian Tajik (Tajikistan)

Периодическая система



^{1}H ЯМР химсдвиги



$\Delta\delta$ при введении одной алкильной группы: *прибл.* +0.4 м.д.

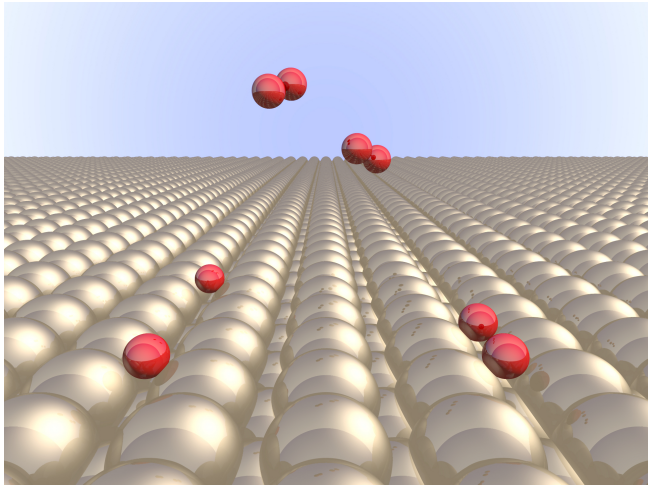
TJK-1 C-1 C
Shahzod Nazirov

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Водород на поверхности металла

11 баллов							
Вопрос	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	Всего
Очки	6	4	5	3	3	3	**24**
Оценка							



Водород - один из потенциальных источников энергии в будущем. Мы рассмотрим процесс поглощения водорода металлом, что может быть использовано в технологиях хранения и транспортировки топлива.

Часть A

Водород поглощается объемом металла через поверхность металла. Рассмотрим процесс адсорбции водорода из газовой фазы на поверхность: $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$. Молекулы водорода H_2 диссоциируют на поверхности металла (M) и адсорбируются в виде атомов H (Рис. 1). На рисунке потенциальная энергия H_2 зависит от двух переменных: расстояния между ядрами в молекуле, d, и расстояния от молекулы до поверхности, z. Считаем, что молекула ориентирована строго параллельно поверхности, а центр тяжести молекулы в процессе адсорбции всегда находится на вертикальной прямой (пунктир на Рис. 1). На Рис. 2 показаны линии уровня потенциальной энергии в этих координатах. Значения энергии между соседними сплошными линиями различаются на 20 кДж моль$^{-1}$, а между соседними пунктирными линиями - на 100 кДж моль$^{-1}$, разность значений между сплошной и ближайшей пунктирной линией равна 80 кДж моль$^{-1}$. Нулевая колебательная энергия здесь не учитывается.

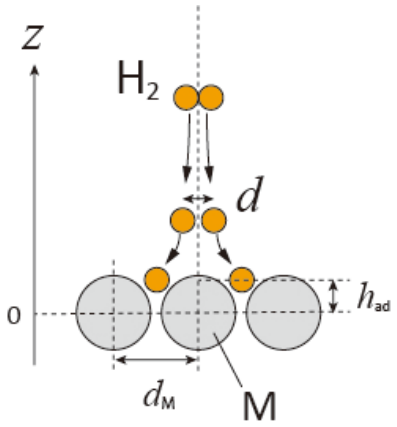


Рис.1. Определение координат (рисунок не в реальном масштабе)

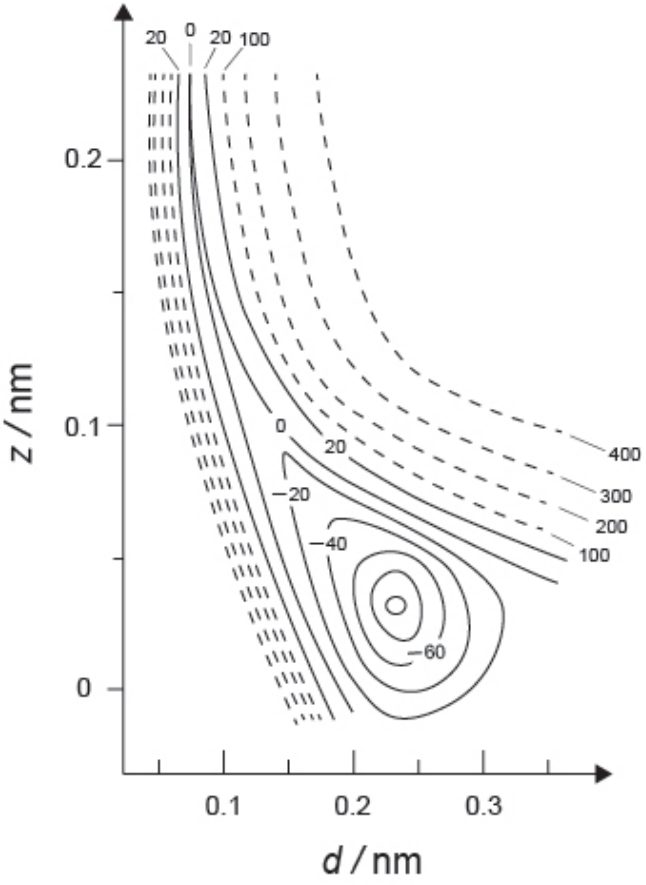


Рис. 2.

A.1 Для каждой из приведенных ниже величин (i)–(iii) **выберите** самое близкое значение из A–G. 6pt

(i) Равновесное межъядерное расстояние в молекуле H_2 в газовой фазе
(ii) Расстояние между центрами атомов металла (d_M на Рис. 1)
(iii) Равновесное расстояние между атомами H на поверхности (h_{ad} на Рис. 1)

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

A.2 Для каждой из указанных ниже величин (i)–(ii) **выберите** самое близкое значение из A–H. 4pt

(i) энергия, необходимая для диссоциации молекулы H_2 на атомы H в газовой фазе
[$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
(ii) энергия, выделяющаяся в результате адсорбции H_2 из газовой фазы
[$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

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

Часть B

Адсорбированные на поверхности атомы или мигрируют в объем (абсорбируются), или рекомбинируют и десорбируются обратно в газовую фазу, согласно уравнениям (1a) и (1b). H(ab) обозначает атом водорода в объеме металлической фазы (ab - от absorbed).

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

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

Обозначим скорости реакций в расчете на один активный центр поверхности для адсорбции, десорбции и миграции (абсорбции) $r_1[\mathrm{c}^{-1}], r_2[\mathrm{c}^{-1}]$ и $r_3[\mathrm{c}^{-1}]$, соответственно. Они описываются кинетическими уравнениями:

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

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

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

где k_1 [c^{-1} $\mathrm{Па}^{-1}$], k_2 [c^{-1}] и k_3 [c^{-1}] - константы скорости, $P_{\mathrm{H_2}}$ - давление $\mathrm{H_2}$, θ ($0 \leq \theta \leq 1$) - доля центров на поверхности, занятых атомами H. Примите, что адсорбция и десорбция - быстрые процессы по сравнению с миграцией в объем ($r_1, r_2 \gg r_3$), а θ - практически не меняется в ходе процессов.

B.1 Для скорости r_3 получено эмпирическое выражение: 5pt

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

Выразите C через k_1 и k_2.

Q1-5

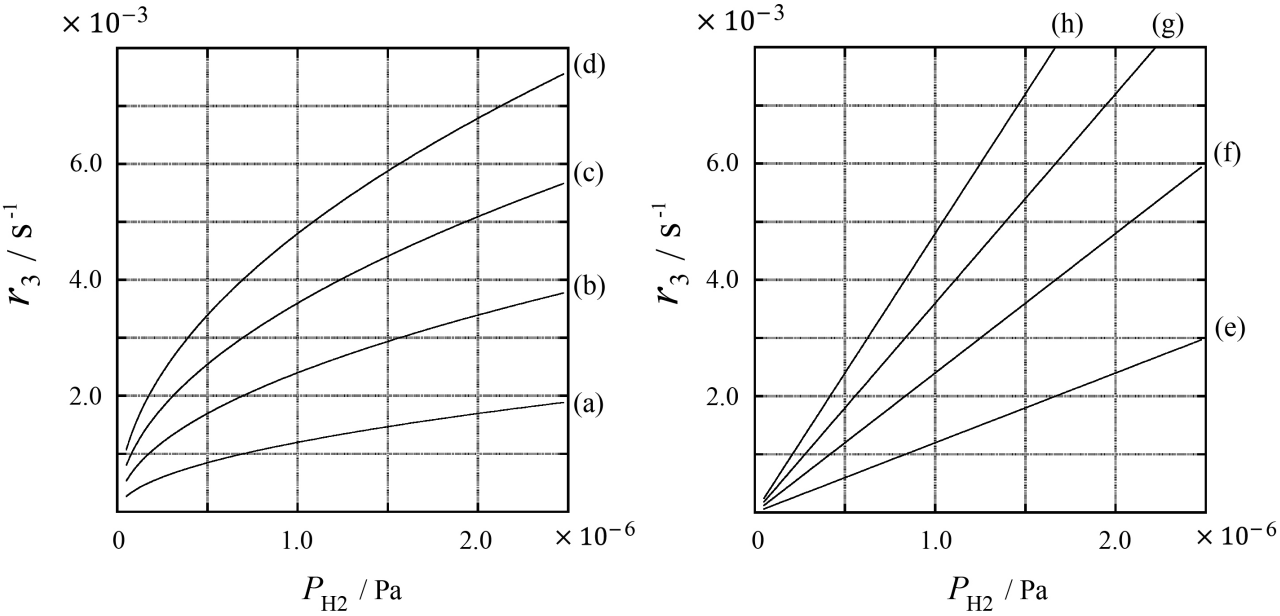
Russian Tajik (Tajikistan)

Образец металла с площадью поверхности $S = 1.0 \times 10^{-3}$ м^2 поместили в сосуд объемом 1 л (1.0×10^{-3} м^3), заполненный H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Па). Поверхностная концентрация активных центров, способных адсорбировать атомы водорода, равна $N = 1.3 \times 10^{18}$ м$^{-2}$. Температуру поверхности поддерживали равной $T = 400$ K. В результате реакций (1a) и (1b) P_{H_2} уменьшалось с постоянной скоростью $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Па с$^{-1}$. Считайте, что H_2 - идеальный газ, а объемом металла можно пренебречь по сравнению с объемом газа.

B.2 **Рассчитайте** количество атомов H в молях, мигрирующих в объем металла в расчете на единицу поверхности за единицу времени, A [моль с$^{-1}$ м$^{-2}$]. 3pt

B.3 При $T = 400$ K константа C равна 1.0×10^2 Па$^{-1}$. **Рассчитайте** значение k_3 при 400 K. Если Вы не умеете считать и не смогли получить ответ в пункте **B.2**, примите $A = 3.6 \times 10^{-7}$ моль с$^{-1}$ м$^{-2}$. 3pt

B.4 При некоторой другой температуре T кинетические параметры равны: $C = 2.5 \times 10^3$ Па$^{-1}$ и $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ с$^{-1}$. Для зависимости скорости r_3 от давления P_{H_2} при этой температуре **выберите** одну правильную кривую из (a)–(h). 3pt



Водород на поверхности металла

Часть А

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Часть B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

$A =$ _____ моль $с^{-1}$ $м^{-2}$

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ c^{-1}

B.4 (3 pt)

_____

TJK-1 C-2 C
Shahzod Nazirov

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Q2-1

Russian Tajik (Tajikistan)

Изотопы в природе

11 баллов					
Вопрос	A.1	A.2	A.3	A.4	**Всего**
Очки	8	8	10	9	**35**
Оценка					



Молекулы, отличающиеся только изотопным составом, например, CH_4 и CH_3D, называют изотопологами. Считается, что изотопологи имеют одинаковые химические свойства. На самом деле, есть небольшие различия.

Везде в этой задаче считайте, что все вещества находятся в газовой фазе.

Рассмотрим следующее равновесие:

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

Энтропия S растет с увеличением числа возможных микросостояний системы, W:

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

$W = 1$ для $^{12}C^{16}O_2$ и $^{12}C^{18}O_2$. Однако, $W = 2$ для молекулы $^{12}C^{16}O^{18}O$ из-за эквивалентности позиций атомов кислорода. В правой части уравнения реакции (1) - две молекулы $^{12}C^{16}O^{18}O$, поэтому для продукта реакции $W = 2^2 = 4$.

A.1 В реакции (3) изменение энтальпии, ΔH, - положительное при любой температуре. 8pt

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

Рассчитайте предельные значения константы равновесия K для реакции (3) при очень низких ($T \rightarrow 0$) и очень высоких ($T \rightarrow +\infty$) температурах. Примите, что в этих условиях уравнение реакции не меняется, а значение ΔH при высоких температурах стремится к конечному пределу.

Значение Δ*H* приведенной ниже реакции можно рассчитать, рассматривая молекулярные колебания.

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

При T = 0 K колебательная энергия двухатомной молекулы с частотой колебаний ν [$с^{-1}$] имеет вид:

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

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

где k - силовая постоянная, а μ - приведенная масса молекулы, которая выражается через массы атомов m_1 и m_2 следующим образом:

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

A.2 Колебательная частота H_2 равна 4161.0 $см^{-1}$ в единицах волновых чисел. **Рассчитайте** ΔH приведенной ниже реакции при T = 0 K в единицах Дж $моль^{-1}$. 8pt

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

Считайте, что:

- Вклад в ΔH вносит только колебательная энергия.
- Значение k для молекул H_2, HD и D_2 - одно и то же.
- Масса атома H равна 1 Да, а масса атома D равна 2 Да.

Мольное соотношение H_2, HD и D_2 в равновесной системе зависит от температуры. Обозначим через Δ_{D_2} величину, характеризующую отклонение содержания D_2 при данной температуре от предельного значения при очень высокой температуре.

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

Здесь R_{D_2} обозначает $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ в системе при заданной температуре, а $R^*_{D_2}$ равно $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ при $T \to +\infty$. Отметим, что при $T \to +\infty$ распределение изотопов между молекулами становится статистическим и определяется только их природным содержанием.

A.3 **Рассчитайте** Δ_{D_2} с природным содержанием D в равновесной смеси изотопологов при температуре, при которой константа равновесия K реакции (4) равна 0.300. Природное мольное содержание изотопов D и H равно, соответственно, 1.5576×10^{-4} и $(1 - 1.5576 \times 10^{-4})$. 10pt

В общем случае, мольная доля двукратно замещенных изотопологов, содержащих два тяжелых изотопа в молекуле, растет с понижением температуры. Рассмотрим мольное содержание молекул CO_2 с молекулярными массами 44 и 47, обозначим эти молекулы $CO_2[44]$ и $CO_2[47]$. Величина Δ_{47} определяется так:

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

где R_{47} равно $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ в равновесной системе при заданной температуре, а R^*_{47} равно $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ при $T \to +\infty$. Природные мольные доли изотопов приведены ниже. Изотопы, отсутствующие в таблице, рассматривать не нужно.

	^{12}C	^{13}C
природное мольное содержание	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
природное мольное содержание	0.997621	0.0003790	0.0020000

Зависимость величины Δ_{47} от абсолютной температуры T (в K) имеет вид:

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

A.4 Значение R_{47}, измеренное для ископаемого планктона, собранного с морского дна близ Антарктики, оказалось равно 4.50865×10^{-5}. **Рассчитайте** температуру, используя это значение R_{47}. Полученное значение характеризует температуру воздуха в эпоху жизни планктона. При расчете используйте только самый распространенный изотополог $CO_2[47]$. 9pt

Изотопы в природе

A.1 (8 pt)

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

A.2 (8 pt)

$\Delta H =$ _____ Дж моль$^{-1}$

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

TJK-1 C-3 C
Shahzod Nazirov

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

Закон Бугера-Ламберта-Бера?

8 баллов				
Вопрос	A.1	B.1	B.2	Всего
Очки	10	6	6	**22**
Оценка				

В данной задаче пренебрегайте поглощением ячейки и растворителя. Температура всех растворов и газов постоянна и равна 25 °C.

Часть A

Водный раствор **X** приготовили из HA и NaA. Концентрации $[A^-]$, $[HA]$ и $[H^+]$ в растворе **X** равны 1.00×10^{-2}, 1.00×10^{-3} и 1.00×10^{-4} моль $л^{-1}$, соответственно. В системе установилось кислотно-основное равновесие:

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

В Части A длина оптического пути равна l. Пренебрегайте изменением плотности при разбавлении. Считайте, что в системе не протекает никаких реакций, кроме реакции (1).

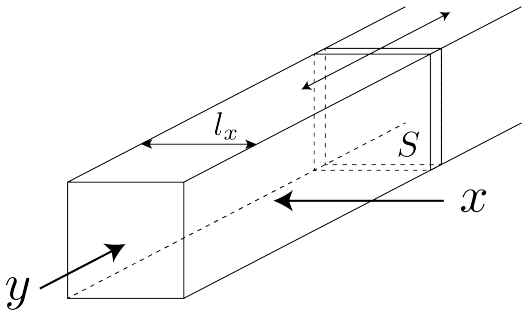
A.1 Поглощение **X** составило A_1 при длине волны λ_1. После измерения раствор **X** разбавили в два раза добавлением соляной кислоты с pH = 2.500. После разбавления поглощение не изменилось и составило A_1 при λ_1. **Определите** отношение $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, где ε_{HA} и ε_{A^-} - молярные коэффициенты поглощения HA и A^-, соответственно, при длине волны λ_1. 10pt

Часть B

Рассмотрим следующее равновесие в газовой фазе

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

Прямоугольный резервуар с прозрачной подвижной стенкой площадью S заполнили чистым газом D (см. рисунок ниже) под давлением P. В системе установилось равновесие, при этом общее давление не изменилось и равно P. Поглощение газа равно $A = \varepsilon(n/V)l$, где ε, n, V и l - молярный коэффициент поглощения, количество газа в молях, объем газа и длина оптического пути, соответственно. Считайте, что все компоненты газовой смеси - идеальные газы.



Используйте следующие обозначения.

	Исходное состояние		После достижения равновесия	
	D	M	D	M
Парциальное давление	P	0	p_D	p_M
Количество в молях	n_0	0	n_D	n_M
Объем	V_0		V	

B.1 Поглощение газа при λ_{B1}, измеренное вдоль направления x ($l = l_x$) составило A_{B1} как для исходного состояния, так и после достижения равновесия. **Определите** отношение $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ при λ_{B1}, где ε_D и ε_M - молярные коэффициенты поглощения D и M, соответственно. 6pt

B.2 Поглощение газа при λ_{B2}, измеренное вдоль направления y, составило A_{B2} как для исходного состояния ($l = l_{y0}$), так и после достижения равновесия ($l = l_y$). **Определите** отношение $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ при λ_{B2}. 6pt

Закон Бугера-Ламберта-Бера?

Часть A

A.1 (10 pt)

(Продолжайте на следующей странице)

A.1 (cont.)

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

Часть B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

TJK-1 C-4 C
Shahzod Nazirov

IChO
Problem 4
Cover sheet

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

Редокс-химия цинка

11 баллов							
Вопрос	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Всего**
Очки	6	5	4	3	5	9	**32**
Оценка							



Цинк давно используют для изготовления латуни и покрытий для стали. Регенерация цинка из промышленных сточных вод производится путем его осаждения и последующего восстановления осадка до металла.

Часть A

Реакции, протекающие при растворении гидроксида цинка $Zn(OH)_2(s)$ при 25 °C, и соответствующие константы равновесия приведены в уравнениях (1)–(4). (Здесь и далее обозначения: s - твердый, aq - водный раствор, l - жидкость).

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

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

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

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

Растворимость, S, цинка (общая молярная концентрация цинка в насыщенном водном растворе) дается уравнением (5).

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

A.1 Считая, что равновесия (1)–(4) установились, **рассчитайте** интервал pH, в котором концентрация $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ - наибольшая среди концентраций всех частиц $[\mathrm{Zn^{2+}(aq)}]$, $[\mathrm{Zn(OH)_2(aq)}]$ и $[\mathrm{Zn(OH)_4^{2-}(aq)}]$. 6pt

A.2 Приготовили насыщенный водный раствор $\mathrm{Zn(OH)_2(s)}$ с pH = 7.00 и отфильтровали. К фильтрату добавили NaOH до pH 12.00. **Рассчитайте** мольную долю (в %) цинка, который перейдет в осадок при повышении pH от 7.00 до 12.00. Изменением объема и температуры пренебрегите. 5pt

Часть B

Затем осажденный гидроксид цинка нагревают для получения оксида цинка по уравнению:

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

После этого оксид цинка восстанавливают до металла водородом:

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

B.1 Чтобы реакция (7) протекала при давлении водорода 1 бар, необходимо понижать парциальное давление образующегося водяного пара. **Рассчитайте,** при каком максимальном парциальном давлении водяного пара реакция (7) будет протекать при 300 °C. Стандартные энергии Гиббса образования оксида цинка и водяного пара при 300 °C равны $\Delta G^\circ_{\mathrm{ZnO}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.90 \times 10^2$ кДж моль$^{-1}$ и $\Delta G^\circ_{\mathrm{H_2O}}(300^\circ\mathrm{C}) = -2.20 \times 10^2$ кДж моль$^{-1}$, соответственно. 4pt

Металлический цинк используется в качестве материала отрицательного электрода (анода) в металло-воздушных батареях. Электрод состоит из Zn и ZnO. Уравнение реакции, на которой основано действие батареи, и ее стандартная эдс при 25 °C и давлении 1 бар, E°, приведены ниже:

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

B.2 Цинк-воздушную батарею разряжали при токе 20 мА в течение 24 часов. **Рассчитайте** изменение массы отрицательного электрода (анода) батареи. 3pt



Гора Фудзи

B.3 Значение эдс цинк-воздушной батареи зависит от условий. **Рассчитайте** эдс на вершине горы Фудзи, где температура и высота составляют $-38\,^{\circ}\text{C}$ (в феврале) и 3776 м, соответственно. Атмосферное давление может быть рассчитано по формуле: 5pt

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

где $h\,[\text{m}]$ - высота в м, $T\,[^{\circ}\text{C}]$ - температура в $^{\circ}$C. Мольная доля кислорода в атмосфере равна 21%. Стандартная энергия Гиббса реакции (8) равна $\Delta G^{\circ}_{\text{ZnO}}(-38^{\circ}\text{C}) = -3.26 \times 10^2$ кДж моль$^{-1}$ при $-38\,^{\circ}$C и 1 бар.

B.4 **Рассчитайте** изменение стандартной энергии Гиббса в реакции (6) при $25\,^{\circ}$C. Стандартные потенциалы $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ и $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ при $25\,^{\circ}$C и 1 бар приведены в выражениях (10) и (11), соответственно. 9pt

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

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

Редокс-химия цинка

Часть А

A.1 (6 pt)

_____ < pH < _____

A.2 (5 pt)

_____ %

Часть B

B.1 (4 pt)

p_{H_2O}= _____ бар

B.2 (3 pt)

_____ г

B.3 (5 pt)

B

B.4 (9 pt)

$\Delta G^\circ =$ _____ Дж моль$^{-1}$

TJK-1 C-5 C
Shahzod Nazirov

IChO
Problem 5
Cover sheet

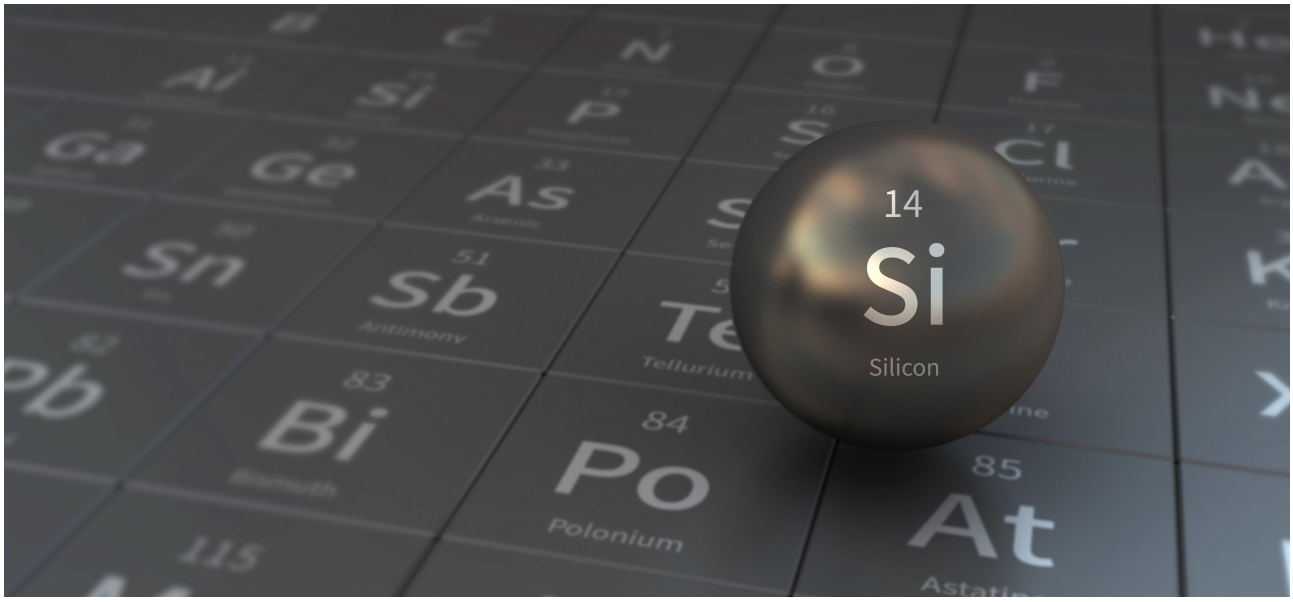
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q5-1

Russian Tajik (Tajikistan)

Загадочный кремний

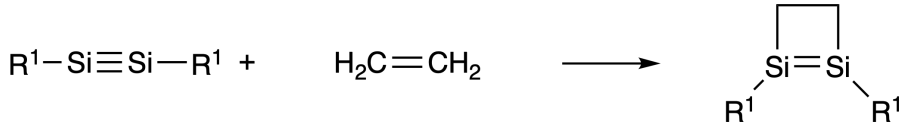
12 баллов								
Вопрос	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Всего**
Очки	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Оценка								



Хотя кремний и углерод находятся в одной и той же 14-ой группе, их свойства существенно различны.

Часть A

В отличие от тройной связи углерод-углерод, тройная связь кремний-кремний в соединении $R^1–Si \equiv Si–R^1$ (R: органический заместитель) проявляет исключительно высокую реакционную способность. Например, указанное выше соединение реагирует с этиленом с образованием циклического продукта, содержащего четырехчленный цикл.

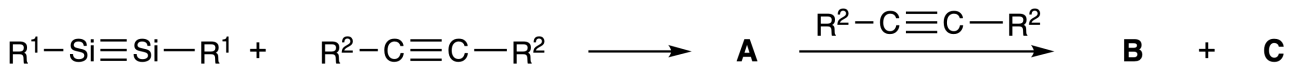


При взаимодействии $R^1–Si \equiv Si–R^1$ с алкином ($R^2–C \equiv C–R^2$), образуется **A**, содержащее четырехчленный цикл. Дальнейшая реакция еще одной молекулы $R^2–C \equiv C–R^2$ с **A** приводит к образованию изомеров **B** и **C**, обладающих бензоло-подобной циклической системой сопряженных связей.

Q5-2

Russian Tajik (Tajikistan)

Эти так называемые ‘дисилабензолы ’ содержат шестичленные циклы и могут быть представлены как $(R^1\text{–}Si)_2(R^2\text{–}C)_4$.



По данным ^{13}C ЯМР спектроскопии циклический скелет Si_2C_4 дает два сигнала в случае **B** и один сигнал в случае **C**.

A.1 **Изобразите** по одной резонансной структуре **A**, **B** и **C**, используя обозначения R^1, R^2, Si и C. 9pt

A.2 **Рассчитайте** энергию ароматической резонансной стабилизации (ASE) для бензола и соединения **C** (для случая $R^1 = R^2 = H$) в виде положительных значений, используя изменения энтальпии некоторых реакций гидрирования ненасыщенных систем, приведенных ниже (рис. 1). 7pt

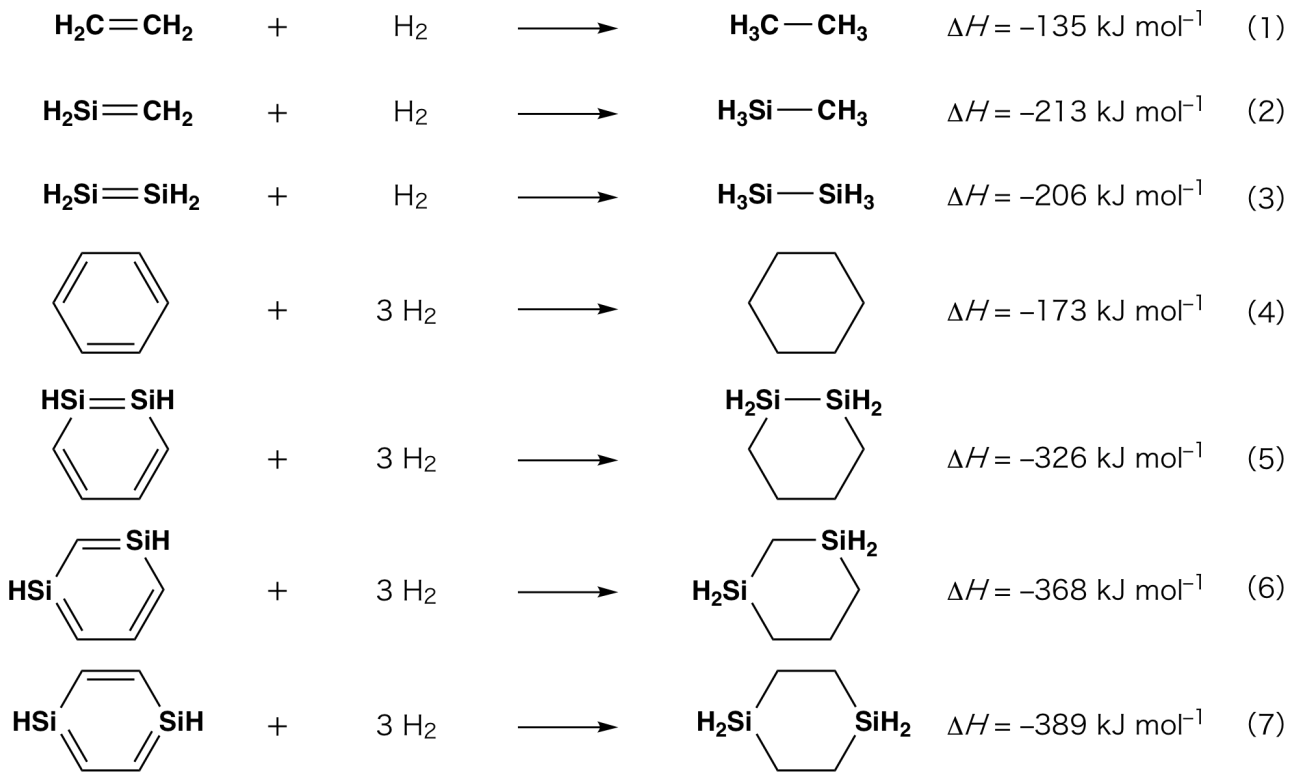


Рис. 1

При нагревании ксилольного раствора соединения **C** оно претерпевает изомеризацию с образованием равновесной смеси соединений **D** и **E**. Установлены следующие молярные соотношения: **D** : **E** = 1 : 40.0 при 50.0 ˚C и **D** : **E** = 1 : 20.0 при 120.0 ˚C.

A.3 **Рассчитайте** ΔH превращения **D** в **E**. Считайте, что ΔH не зависит от температуры. 6pt

Изомеризация **C** в **D** и **E** протекает через преобразование π-связей в σ-связи без разрыва каких-либо σ-связей. По данным ^{13}C ЯМР в спектре **D** присутствует один сигнал циклического скелета Si_2C_4, а в спектре **E** - два сигнала циклического скелета. В скелете **D** отсутствуют трехчленные циклы , а в скелете **E** присутствуют два трехчленных цикла с общим ребром.

A.4 **Изобразите** структуры **D** и **E**, используя обозначения R^1, R^2, Si и C. 10pt

Часть B

Кремний также способен образовывать высококоординированные соединения (больше четырех заместителей) с электроотрицательными элементами, такими как фтор. Наряду с фторидами металлов, фториды высококоординированного кремния используются как фторирующие реагенты.

Реакцию фторирования CCl_4 с использованием Na_2SiF_6 осуществили следующим образом.

- **Стандартизация раствора Na_2SiF_6** :

· Приготовление

Водный раствор **F**: 0.855 г Na_2SiF_6 (188.053 г моль$^{-1}$) растворили в воде (общий объем 200 мл).

Водный раствор **G**: 6.86 г $Ce_2(SO_4)_3$ (568.424 г моль$^{-1}$) растворили в воде (общий объем 200 мл).

· Методика

Проводили осадительное титрование раствора **F** (50.0 мл), добавляя по каплям раствор **G, используя** в качестве индикатора ксиленоловый оранжевый, который координируется с Ce^{3+}. После добавления 18.8 мл раствора **G** цвет титруемого раствора изменился с желтого на пурпурно-красный. Образовавшийся осадок представляет собой бинарное соединение, содержащее Ce^{3+}, а единственным образующимся соединением кремния является $Si(OH)_4$.

B.1 **Запишите** уравнение реакции Na_2SiF_6 с $Ce_2(SO_4)_3$. 5pt

- **Реакция CCl_4 с Na_2SiF_6:**

(Пренебрегите потерями вещества, например, в результате испарения, на нижеследующих стадиях).

Na_2SiF_6(x [г]) добавили к CCl_4 (500.0 г) и нагрели до 300˚C в запаянном реакционном сосуде, выдерживающим повышенное давление. Непрореагировавший Na_2SiF_6 и образовавшийся NaCl удалили фильтрованием. Фильтрат разбавили CCl_4 до общего объема 1.00 л (раствор **H**). Спектры ^{29}Si и ^{19}F ЯМР раствора **H** показали, что SiF_4 присутствует в качестве единственного кремнийсодержащего соединения. В спектре ^{19}F ЯМР, помимо SiF_4, были обнаружены сигналы, соответствующие $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl и CF_4 (*см.* Таблицу 1). Интегральные интенсивности в спектрах ^{19}F ЯМР пропорциональны количеству ядер фтора.

Таблица 1

Данные ^{19}F ЯМР	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Интегральная интенсивность	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4 гидролизуется с образованием H_2SiF_6 согласно уравнению (8) :

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

Раствор **H** (10 мл) добавили к избытку воды, что привело к полному гидролизу SiF_4. После разделения H_2SiF_6, полученный в результате гидролиза в водном растворе, был нейтрализован и полностью переведен в Na_2SiF_6 (водный раствор **J**).

Осадок, содержащий непрореагировавший Na_2SiF_6 и NaCl, который был получен фильтрованием ранее (см. выше подчеркнутый текст), полностью растворили в воде (раствор **K**; 10.0 л).

Далее провели новое осадительное титрование, используя раствор **G**. Конечные точки титрования раствором **G** приведены ниже:

·Для всего количества раствора **J**: 61.6 мл.

·Для 100 мл раствора **K**: 44.4 мл.

Учтите, что присутствие NaCl или SiO_2 не сказывается на результатах осадительного титрования.

B.2 **Рассчитайте** массу NaCl, полученного в реакционном сосуде (подчеркнутый текст выше), и **рассчитайте** массу (x [г]) Na_2SiF_6, использованного в качестве исходного вещества. 15pt

B.3 77.8% CCl_4, использованного в качестве исходного вещества, осталось непрореагировавшим. **Рассчитайте** массу образовавшегося CF_3Cl. 8pt

Загадочный кремний

Часть А

A.1 (9 pt)

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

A.2 (7 pt)

C_6H_6 : кДж моль$^{-1}$, **C** : кДж моль$^{-1}$

A.3 (6 pt)

ΔH = _____ кДж моль$^{-1}$

A.4 (10 pt)

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

Часть B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Продолжайте на следующей странице)

B.2 (cont.)

NaCl : г, Na_2SiF_6 : г

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ г

TJK-1 C-6 C
Shahzod Nazirov

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

Q6-1

Russian Tajik (Tajikistan)

Химия твердых соединений переходных металлов

13 баллов											
Вопрос	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**Всего**
Очки	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Оценка											



Вулкан на острове Сакурадзима

Часть A

Япония - страна с наибольшим количеством вулканов. Когда силикатные минералы кристаллизуются из магмы, часть ионов переходных металлов (M^{n+}) переходит из магмы в силикатные минералы. Ионы M^{n+}, о которых идет речь в данной задаче, координированы оксид-ионами (O^{2-}) и находятся в четырехкоординированном тетраэдрическом окружении (T_d) в магме и шестикоординированном октаэдрическом (O_h) в силикатных минералах, в обоих случаях - в высокоспиновой электронной конфигурации. Коэффициент распределения M^{n+} между силикатным минералом и магмой, D, определяется выражением:

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

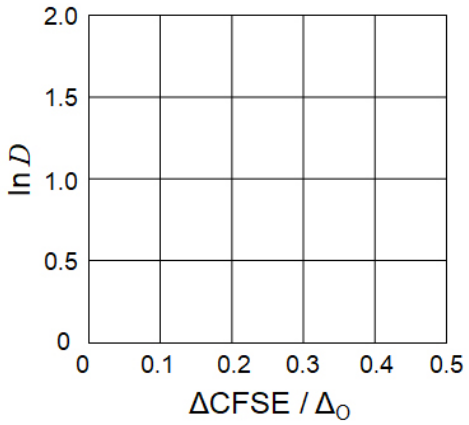
где $[M]_s$ и $[M]_l$ - концентрации M^{n+} в силикатном минерале и магме, соответственно. В таблице ниже приведены значения D для Cr^{2+}и Mn^{2+} в качестве примера.

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

Введем обозначения Δ_O и $CFSE^O$ для энергии расщепления d-орбиталей M^{n+} и энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) в поле O_h, соответственно. Аналогичные величины в поле T_d обозначим как Δ_T и $CFSE^T$.

A.1 **Рассчитайте** $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ в единицах Δ_O для Cr^{2+}, Mn^{2+} и Co^{2+}; примите, что $\Delta_T = 4/9\ \Delta_O$. 6pt

A.2 Построение зависимости $\ln D$ от $\Delta CFSE / \Delta_O$ на нижеприведенном графике дает прямую линию. 3pt
Оцените D для Co^{2+}.



Оксиды металлов MO (M: Ca, Ti, V, Mn или Co) имеют структуру каменной соли, в которой ионы M^{n+} имеют O_h окружение и высокоспиновую электронную конфигурацию. Энергия кристаллической решетки этих оксидов в основном определяется кулоновским взаимодействием ионов, зависящим от радиусов и зарядов ионов, с небольшим вкладом CFSE иона M^{n+} в поле O_h.

A.3 **Выберите** подходящую строку энергий кристаллических решеток [кДж моль$^{-1}$] из вариантов (a)-(f). 3pt

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

Часть B

Смешанный оксид **A**, содержащий ионы La^{3+} и Cu^{2+}, имеет тетрагональную ячейку, показанную на рис. 1. В октаэдре $[CuO_6]$, расстояние Cu–O вдоль оси *z* (l_z) больше, чем вдоль оси *x* (l_x), и геометрия фрагмента $[CuO_6]$ отклоняется от идеальной O_h. Это искажение приводит к снятию вырождения орбиталей e_g ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}).

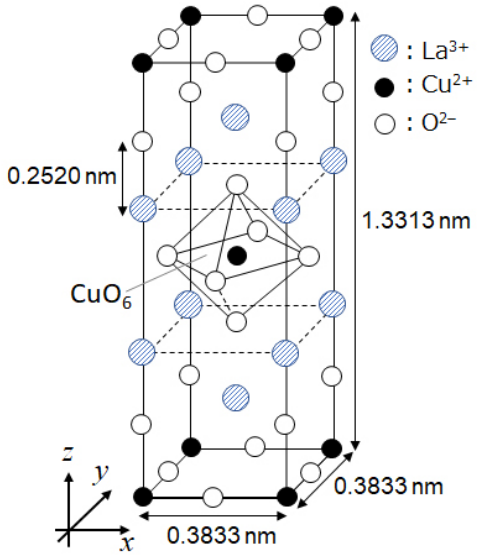


Рис. 1

A может быть синтезировано путем термического разложения (пиролиза) комплексного соединения **B**, образующегося при растворении смеси хлоридов металлов в разбавленном растворе аммиака, содержащем квадратную кислоту $C_4H_2O_4$, являющуюся двухосновной. При нагревании **B** в сухом воздухе до 200 °C происходит уменьшение массы на 29.1% из-за потери кристаллизационной воды, а при дальнейшем нагревании до 700 °C происходит дополнительная потеря массы из-за выделения CO_2. Общая потеря массы при образовании **A** из **B** составляет 63.6%. В ходе пиролиза выделяются только вода и CO_2.

B.1	**Напишите** формулы веществ **A** и **B**.	6pt
B.2	**Рассчитайте** l_x и l_z по рис. 1.	4pt
B.3	Для Cu^{2+} в искаженном октаэдре $[CuO_6]$ в веществе **A** на рис. 1 **запишите** обозначения ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}) расщепленных e_g орбиталей в (i) и (ii) и **изобразите** распределение электронов по этим орбиталям в пунктирной рамочке в листе ответов.	4pt

A является изолятором. Если ион La^{3+} заменить ионом Sr^{2+}, в кристаллической решетке образуется дырка, благодаря чему кристалл становится проводником. Поэтому допированное ионами Sr^{2+} вещество **A** переходит в сверхпроводящее состояние ниже 38 K. В одном из случаев допирования **A** образовались дырки в концентрации 2.05×10^{27} м$^{-3}$.

B.4	**Рассчитайте** долю (в %) ионов La^{3+}, замещенных ионами Sr^{2+}, основываясь на стехиометрии реакции замещения. Учтите, что координационные числа ионов и структура кристалла не меняются в ходе реакции замещения.	4pt

Часть C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ состоит из четырех ионов $CH_3CO_2^-$, координированных двумя ионами Cu^{2+} (рис. 2A). $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ высокосимметричен: в нем есть две оси симметрии, проходящие через атомы углерода ионов четырех $CH_3CO_2^-$, и ось симметрии, проходящая через два иона Cu^{2+}, причем все эти три оси перпендикулярны друг другу. Если вместо $CH_3CO_2^-$ использовать дикарбоксилатный лиганд, образуется “каркасный комплекс ”. Каркасный комплекс $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ состоит из плоского дикарбоксилата **L1** (рис. 2B) и Cu^{2+} (рис. 2C). Угол θ между направлениями координации двух карбоксилатов, показанными стрелками на рис. 2B, определяет структуру каркасного комплекса. Угол θ равен 0° для **L1**. Учтите, что атомы водорода на рис. 2 не показаны.

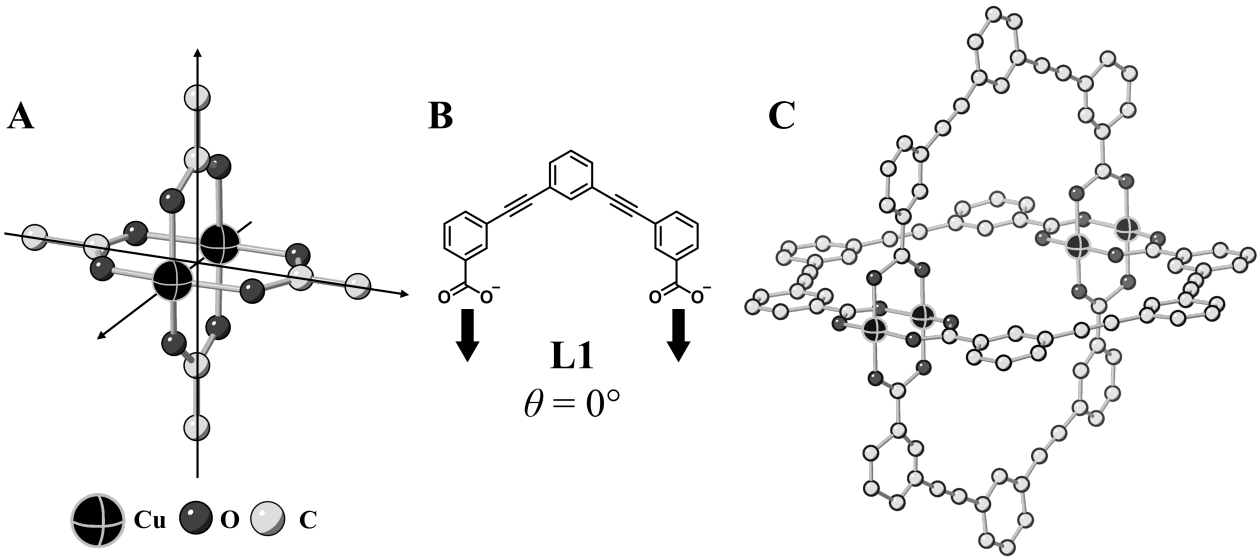
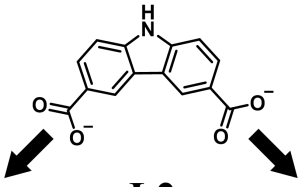


Рис. 2

C.1 Угол θ нижеприведенного плоского дикарбоксилата **L2** равен 90˚. Обозначив состав образующегося из **L2** и Cu^{2+} каркасного комплекса как $Cu_n(\mathbf{L2})_m$, **определите** наименьшие возможные целые значения *n* и *m*. Примите, что только группы CO_2^- лиганда **L2** образуют координационные связи с ионами Cu^{2+}. 5pt



L2

$\theta = 90°$

Q6-6

Russian Tajik (Tajikistan)

Цинковый комплекс $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ содержит четыре тетраэдрически координированных иона Zn^{2+}, шесть $CH_3CO_2^-$ и один O^{2-} (Рис. 3A). В $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ ион O^{2-} находится в центре, а три оси, проходящие через атомы углерода ионов $CH_3CO_2^-$, перпендикулярны друг другу. Если использовать *n*-бензолдикарбоксилат (рис. 3B, **L3**, θ = 180°) вместо $CH_3CO_2^-$, кластеры Zn^{2+} оказываются связанными друг с другом, и образуется твердое соединение (**X**), называемое “пористым координационным полимером” (рис. 3C). Вещество **X** имеет состав $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$ и кубическую кристаллическую решетку с порами нанометрового размера. Каждая пора изображена сферой на рис. 3D, а каждый тетраэдрический кластер Zn^{2+} - темно-серым многогранником на рис. 3C и 3D. Учтите, что атомы водорода на рис. 3 не показаны.

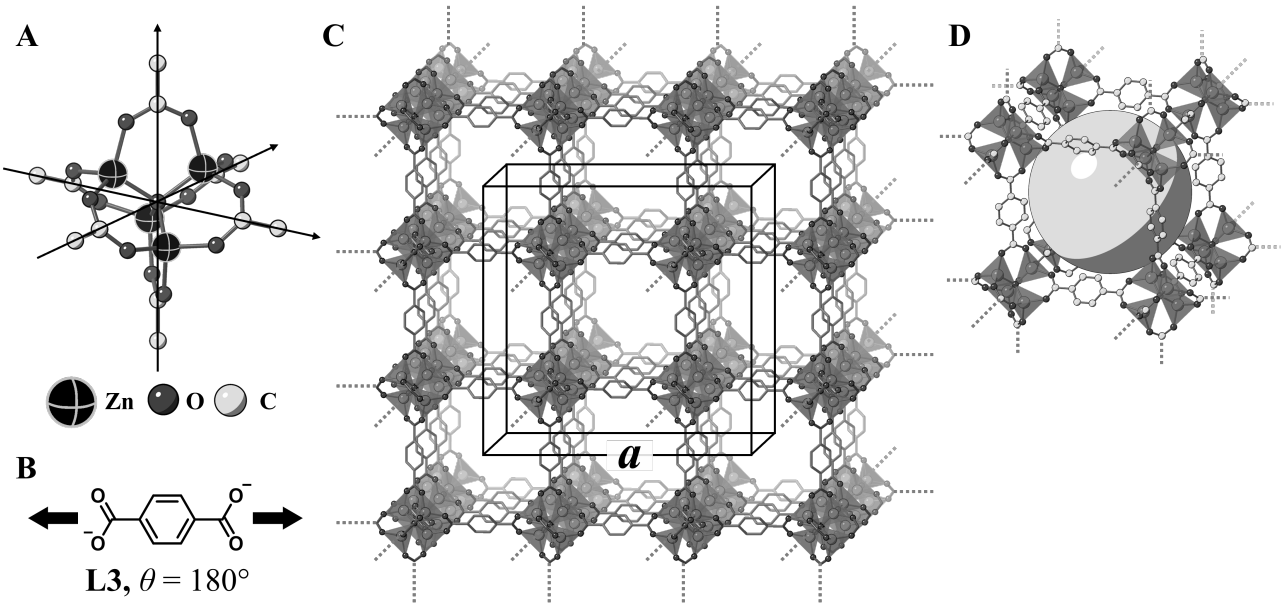


Рис. 3

C.2	**X** имеет кубическую элементарную ячейку с длиной ребра a (рис. 3C) и плотностью 0.592 г см$^{-3}$. **Рассчитайте** a в см.	5pt

C.3	**X** содержит значительное количество пор; 1 г **X** может поглотить до 3.0×10^2 мл CO_2 при 1 бар и 25 °C. **Рассчитайте** среднее число молекул CO_2, приходящихся на одну пору.	5pt

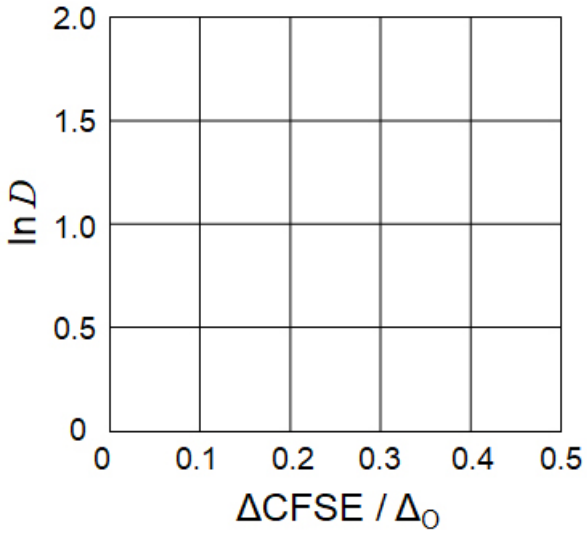
Химия твердых соединений переходных металлов

Часть А

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)

_____

Часть B

B.1 (6 pt)

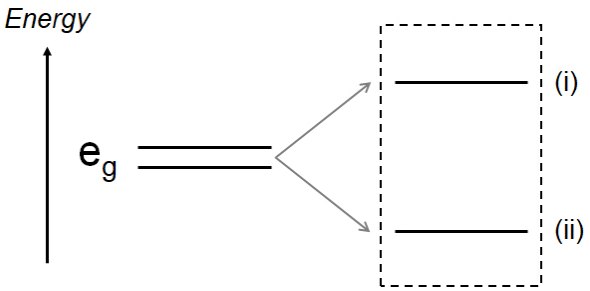
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

$l_x =$ _____ нм, $l_z =$ _____ нм

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

Часть C

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

$a =$ _____ CM

C.3 (5 pt)

TJK-1 C-7 C
Shahzod Nazirov

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

Ароматичность небензоидного типа

13 баллов					
Вопрос	A.1	A.2	A.3	B.1	**Всего**
Очки	5	2	19	10	**36**
Оценка					

Профессор Нозое (1902–1996) открыл направление исследований ароматических соединений небензоидного типа, которые сейчас широко представлены в органической химии.



Фотография из архива университета Тохоку.

Часть A

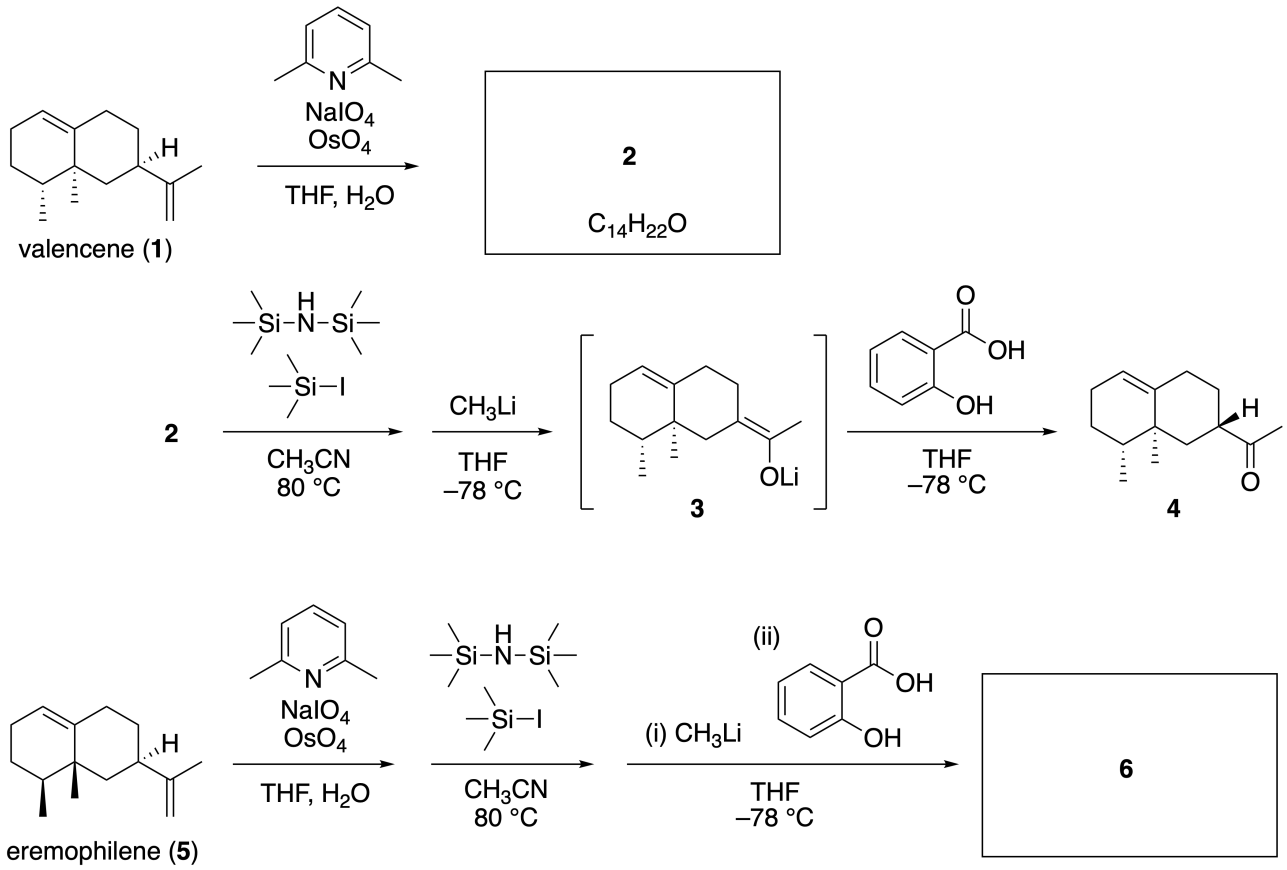
Линеариифолианон, природное соединение с уникальной структурой, был выделен из *Inula linariifolia*. Одностадийное превращение валенсена (**1**) дает **2**, а трехстадийное превращение через интермедиат **3** приводит к кетону **4**. Эремофилен (**5**) превращается в **6** по тому же четырех-стадийному пути.

Q7-2

Russian Tajik (Tajikistan)



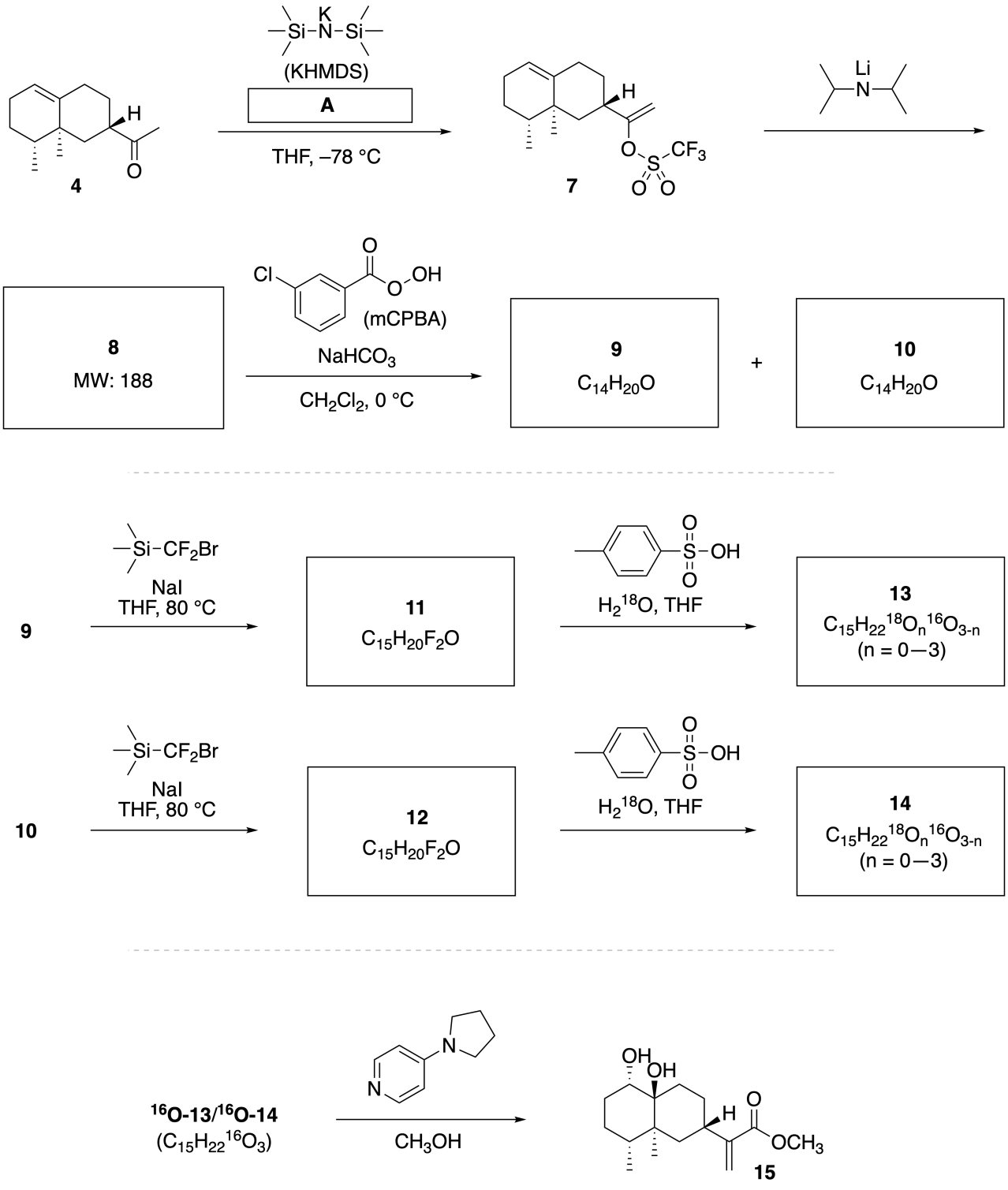
Inula linariifolia



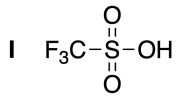
A.1 **Изобразите** структуры **2** и **6**, четко указывая стереохимию, где это необходимо. 5pt

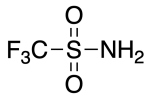
Далее кетон **4** превращается в сложный эфир **15**. В соединении **8** (молекулярная масса: 188) сохраняются все стереоцентры, присутствующие в **7**. Соединения **9** и **10** содержат по 5 стереоцентров и

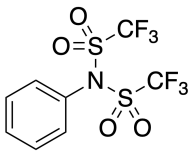
не содержат двойных связей углерод-углерод. Допустим, что $H_2{}^{18}O$ используют вместо $H_2{}^{16}O$ для синтеза ^{18}O-меченых-линеариифолианонов **13** и **14** из **11** и **12**, соответственно. Соединения **13** и **14** являются ^{18}O-мечеными изотопомерами. Если не учитывать изотопный состав, **13** и **14** дают один и тот продукт **15** с идентичной стереохимией.

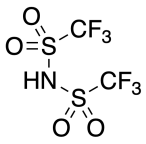


A.2 **Выберите** структуру **A**. 2pt

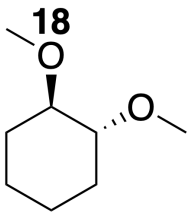
I 

II 

III 

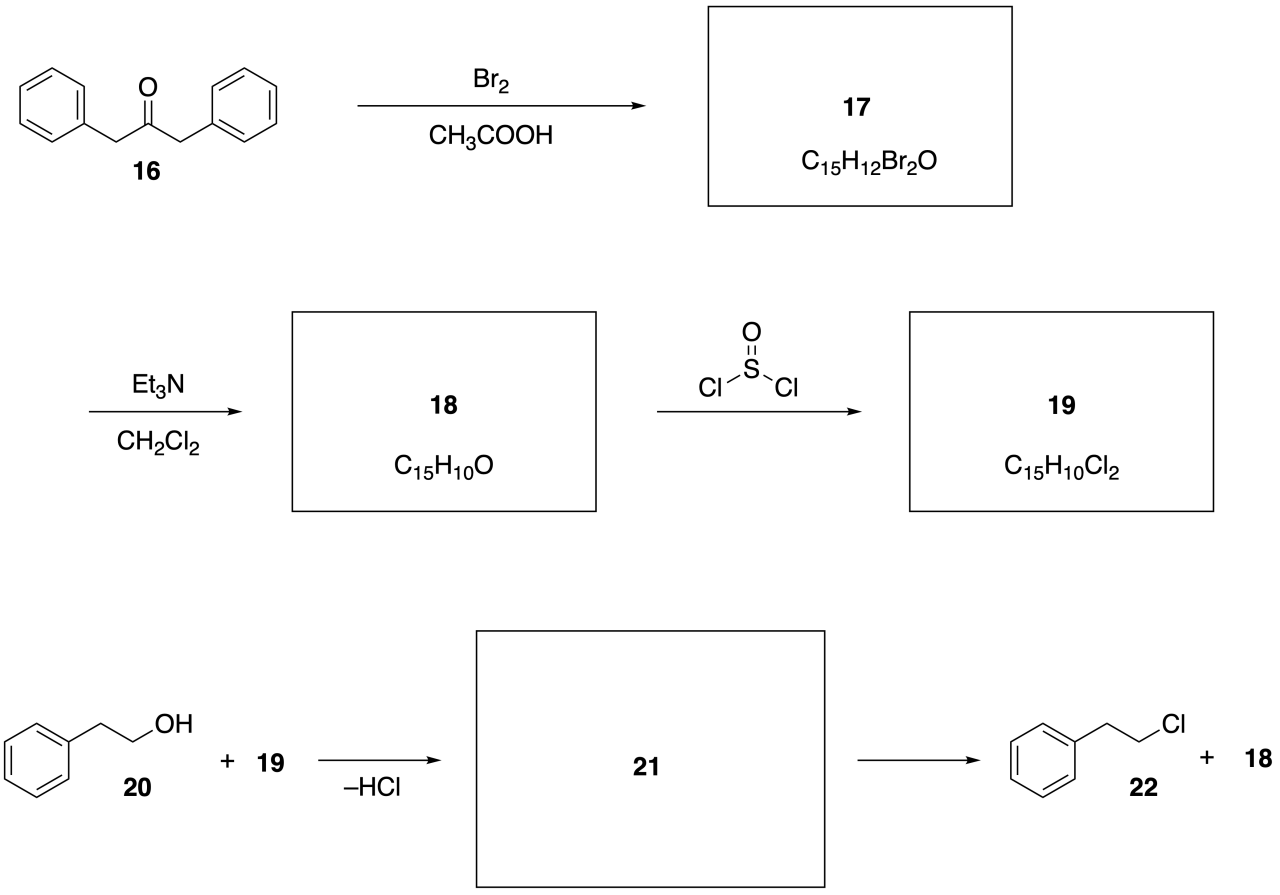
IV 

A.3 **Изобразите** структуры **8**–**14**, четко указывая стереохимию, где это необходимо. Также **отметьте** атомы ^{18}O, введенные в **13** и **14**, как показано на примере ниже. 19pt



Часть B

Соединение **19** синтезируют, как показано ниже. В продолжение обсуждения ароматичности небензоидного типа, **19** может быть использован как активатор спиртов, а **20** был превращен в **22** с образованием интермедиата **21**, представляющего из себя ионную пару. Хотя образование **21** было подтверждено ЯМР спектроскопией, **21** постепенно разлагается, давая **18** и **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 **Изобразите** структуры **17**–**19** и **21**, четко указывая стереохимию, где это необходимо. 10pt

Ароматичность небензоидного типа

Часть 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)

Часть B

B.1 (10 pt)

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

TJK-1 C-8 C
Shahzod Nazirov

IChO
Problem 8
Cover sheet

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

Q8-1

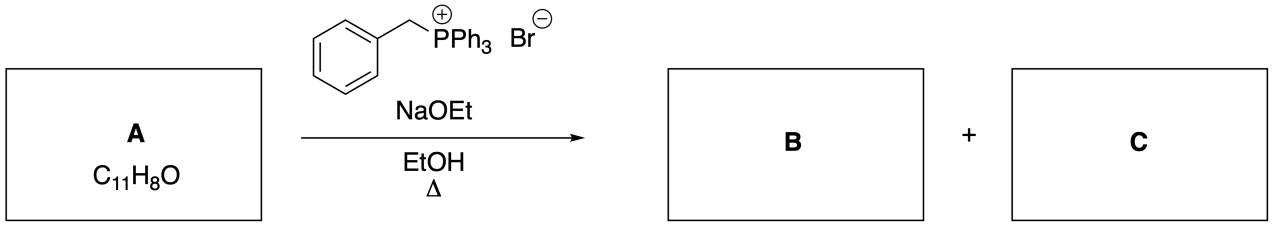
Russian Tajik (Tajikistan)

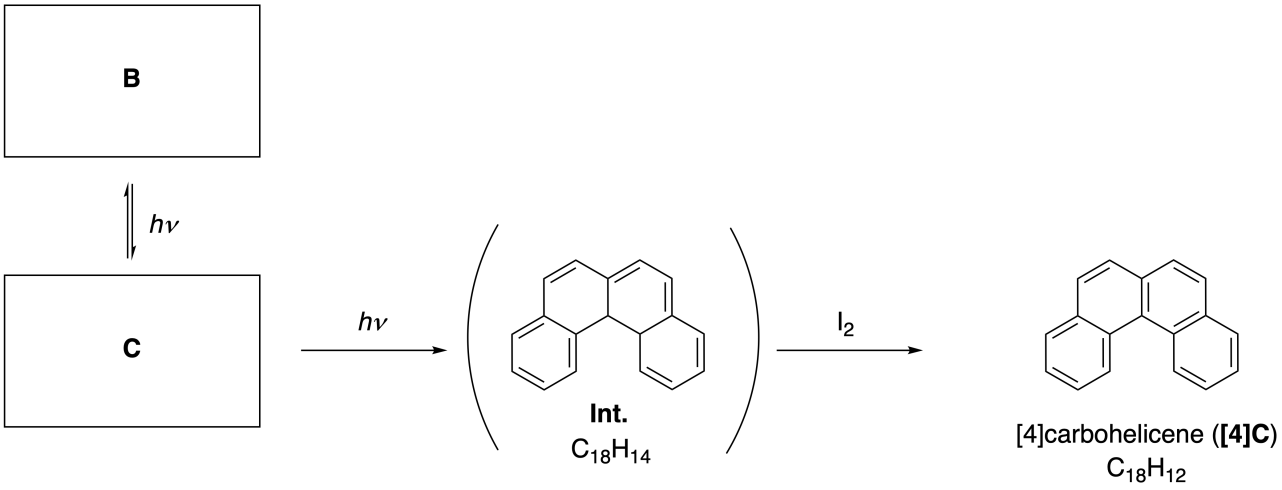
Динамические органические молекулы и их хиральность

11 баллов						
Вопрос	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Всего**
Очки	9	3	7	3	4	**26**
Оценка						

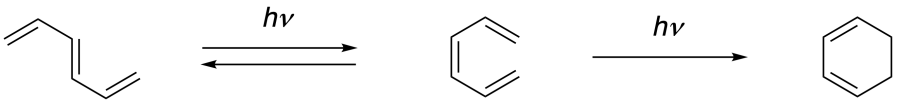
Часть A

Полициклические ароматические углеводороды с последовательным орто-сочленением колец называют [n]карбогелиценами (где n обозначает количество шестичленных колец) (смотри ниже). [4]Карбогелицен (**[4]C**) был успешно получен по показанной ниже фотохимической реакции, протекающей через интермедиат (**Int.**), который легко окисляется иодом.





Фотохимическая реакция протекает аналогично следующему примеру:



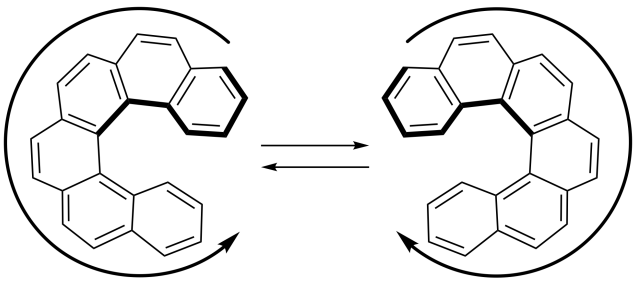
Внимание: при ответе на все вопросы Задачи 8 используйте чередующиеся одинарные и двойные связи, как показано в примерах с карбогелиценами. Не используйте кружки для обозначения сопряженных π -систем.

A.1 **Изобразите** структурные формулы соединений **A**–**C**. Стереоизомеры должны быть различимы. 9pt

A.2 Попытки синтезировать [5]карбогелицен из той же самой фосфониевой соли и подходящего исходного вещества привели к образованию лишь следовых количеств [5]карбогелицена. Вместо него получался продукт **D**, молекулярная масса которого была на 2 Да меньше, чем у [5]карбогелицена. Ниже приведены химические сдвиги в ^{1}H ЯМР спектре вещества **D**. **Изобразите** структурную формулу вещества **D**. 3pt

[D (δ, м.д., в CS_2, комн.темп.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)**]**

[5] - и более крупные [n]карбогелицены обладают спиральной хиральностью, а взаимное превращение энантиомеров этих гелиценов протекает достаточно медленно при комнатной температуре. Конфигурацию хиральных [n]карбогелиценов обозначают буквам (*M*) и (*P*), как показано ниже.



(*M*) (*P*)

Q8-3

Russian Tajik (Tajikistan)

[n]Карбогелицены с n больше 4 могут быть разделены на энантиомеры с помощью хиральной колоночной хроматографии, разработанной профессором Йошио Окамото.

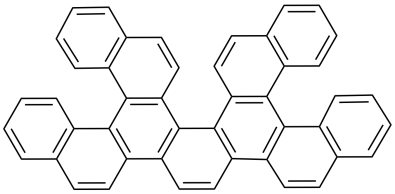


Фото любезно предоставлено The Japan Prize Foundation

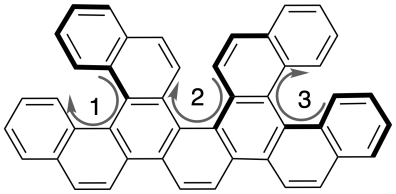
Q8-4

Russian Tajik (Tajikistan)

Множественными гелиценами называют молекулы, которые содержат два или более гелицено-подобных фрагмента. Наличие спиральной хиральности приводит к тому, что у множественных гелиценов существует несколько стереоизомеров. Например, соединение **E** содержит три [5]карбогелиценовых фрагмента в одной молекуле. Один из стереоизомеров с конфигурацией (*P*, *P*, *P*) показан ниже.

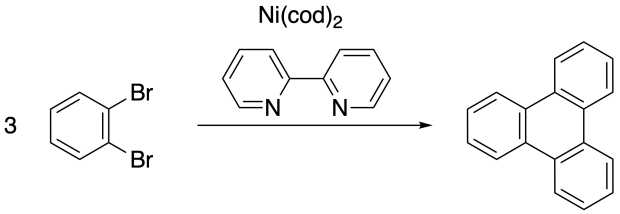


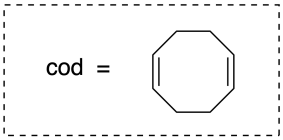
E

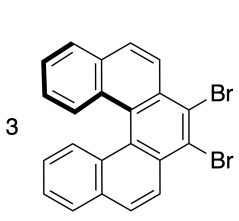


(1, 2, 3) = (*P*, *P*, *P*)

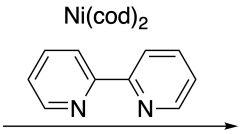
A.3 Никель-катализируемая тримеризация 1,2-дибромбензола приводит к образованию трифенилена. Если ту же реакцию использовать для одного из энантиомеров **F**, (*P*)-**F**, образуется множественный гелицен **G** ($C_{66}H_{36}$). Принимая, что стереоизомеры не могут взаимопревращаться в ходе реакции, **установите все** стереоизомеры **G**, образование которых возможно в данном процессе. Не допускайте повторов. Для справки: один из изомеров должен быть нарисован полностью со стереохимией, обозначенной как в приведенном выше примере, а также числовыми метками; другие стереоизомеры должны быть перечислены с номерами позиций и обозначениями *M* и *P* в соответствии с той же нумерацией. Например, другие стереоизомеры соединения **E** должны быть перечислены как (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*), (*M*, *P*, *M*). 7pt







(*P*)-**F**

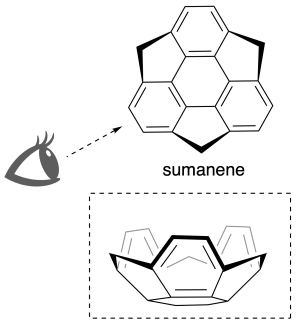


G
($C_{66}H_{36}$)

Часть B

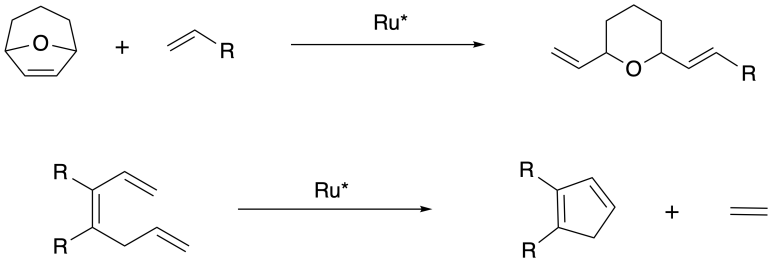
Суманен - это углеводород в форме чаши, о котором впервые сообщили в Японии в 2003 году. Название ”суманен” происходит от санскритского ”суман” - подсолнух.

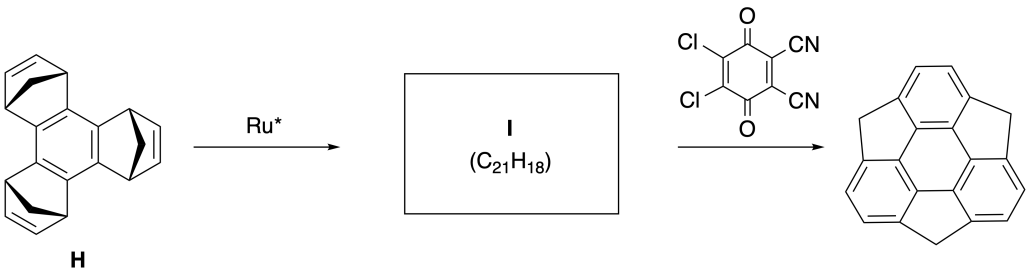
Синтез суманена был осуществлен посредством последовательности реакций, включающей метатезис с раскрытием кольца и метатезис с замыканием кольца.





Типичные примеры реакций метатезиса, катализируемых рутениевыми катализаторами (Ru*), представлены ниже.



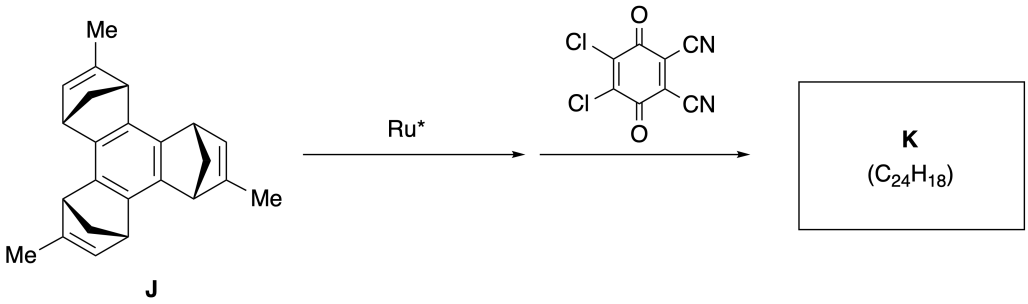


H

B.1	**Изобразите** структурную формулу интермедиата **I** (без стереохимии).	3pt

Q8-6

Russian Tajik (Tajikistan)



J

B.2	Если использовать в качестве исходного вещества оптически активное соединение **J**, то аналогичная последовательность реакций приведет к образованию оптически активного производного суманена **K**. Стереоцентры в соединении **J** не претерпевают обращения в ходе реакции метатезиса. **Изобразите** структурную формулу соединения **K** с указанием стереохимии.	4pt

Динамические органические молекулы и их хиральность

Часть А

A.1 (9 pt)

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

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

Часть B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

TJK-1 C-9 C
Shahzod Nazirov

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

Q9-1

Russian Tajik (Tajikistan)

Что капсулы любят, а что нет

10 баллов						
Вопрос	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Всего**
Очки	13	2	2	3	3	**23**
Оценка						

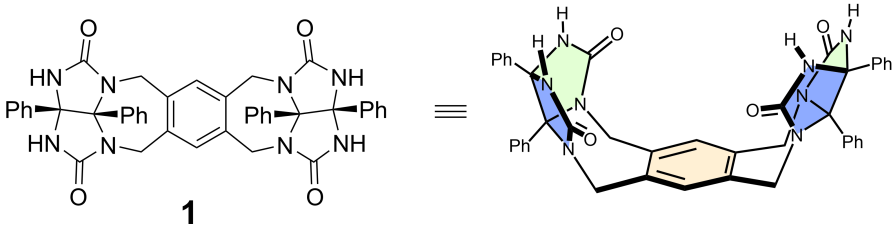
Если вы разрежете теннисный мячик, то сможете разобрать его на две U-образные части (хорошие дети так не делают).



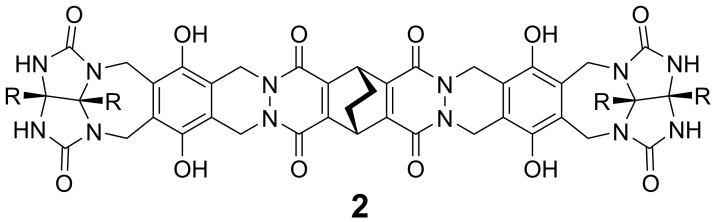
Руководствуясь этой идеей, синтезировали соединения **1** и **2**, являющиеся U-образными молекулами различного размера. Соединение **3** было получено для сравнения с соединением **1**. Было исследовано поведение этих соединений в процессах инкапсулирования.

Q9-2

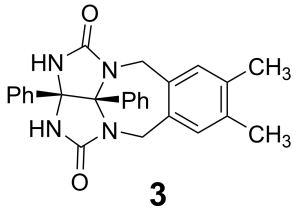
Russian Tajik (Tajikistan)



1

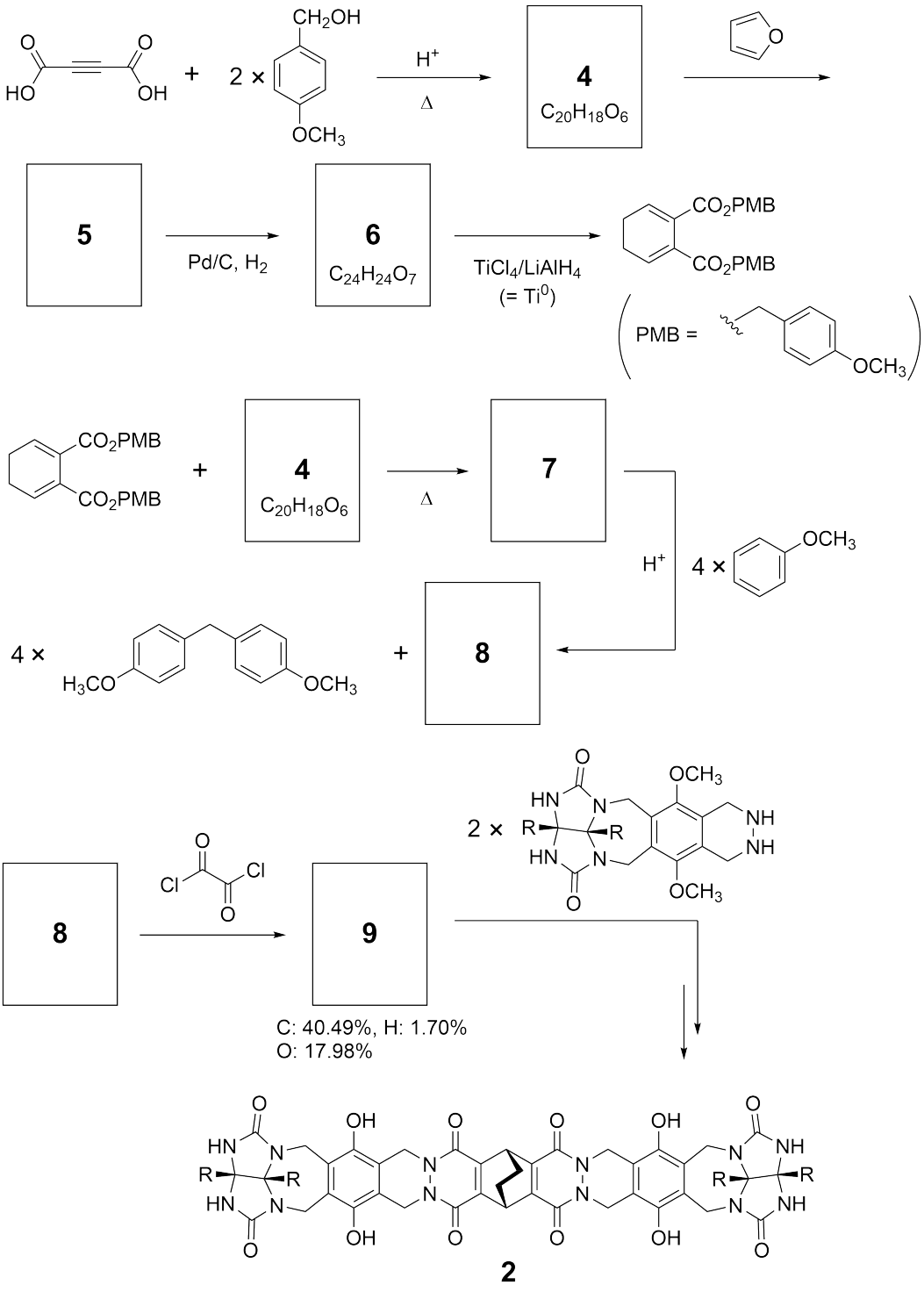


2



3

Путь синтеза соединения **2** приведен ниже. Элементный состав соединения **9**: C; 40.49%, H; 1.70%, O; 17.98% по массе.



A.1	**Изобразите** структурные формулы соединений **4**–**9**; стереохимию можно не указывать. Используйте обозначение "PMB" вместо полной структуры *пара*-метоксибензильной группы, как показано в примере выше.	13pt

В масс-спектре соединения **1** пик, соответствующий его димеру ($\mathbf{1}_2$), четко виден, в то время как в масс-спектре **3** пик димера $\mathbf{3}_2$ отсутствует. В ^{1}H ЯМР спектре раствора $\mathbf{1}_2$, все NH протоны из **1** являются химически эквивалентными, а их химический сдвиг существенно отличается от химического сдвига NH протонов соединения **3**. Эти данные указывают на наличие водородных связей между группами NH одной молекулы **1** и атомами **X** другой молекулы **1**, образующих вместе димерную капсулу.

A.2	**Обведите кружком** все подходящие атомы(атом) **X** в **1**.	2pt

A.3	**Приведите число** водородных связей в димерной капсуле ($\mathbf{1}_2$).	2pt

Димерная капсула $\mathbf{1}_2$ имеет внутреннее пространство, в которое может быть инкапсулирована малая молекула Z. Это явление можно описать следующим уравнением:

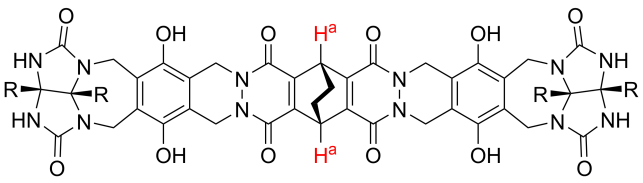
$$Z + \mathbf{1}_2 \rightarrow Z@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

Выражение для константы равновесия процесса инкапсулирования Z в $\mathbf{1}_2$ приведено ниже:

$$K_a = \frac{[Z@\mathbf{1}_2]}{[Z][\mathbf{1}_2]} \tag{2}$$

Инкапсулирование можно изучать с помощью ЯМР-спектроскопии. Например, $\mathbf{1}_2$ в C_6D_6 дает различные сигналы в ^{1}H ЯМР спектре до и после добавления CH_4.

Соединение **2** также образует жесткую димерную капсулу большего размера ($\mathbf{2}_2$). ^{1}H ЯМР спектр $\mathbf{2}_2$ был зарегистрирован в C_6D_6, C_6D_5F, и в смеси растворителей C_6D_6/C_6D_5F, причем все остальные условия были одинаковы. Химические сдвиги H^a протонов соединения **2** в указанных растворителях приведены ниже. Никаких других сигналов протонов H^a в **2**, кроме перечисленных, не наблюдалось. Считайте, что внутреннее пространство капсулы всегда заполнено максимально возможным числом молекул растворителя, а каждый сигнал соответствует одному из способов заполнения капсулы.



2

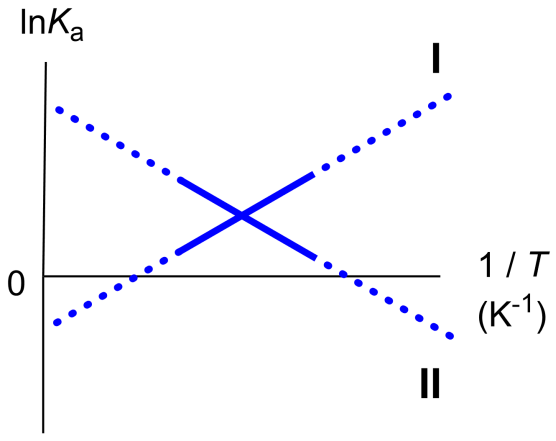
растворитель	δ (м.д.) H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

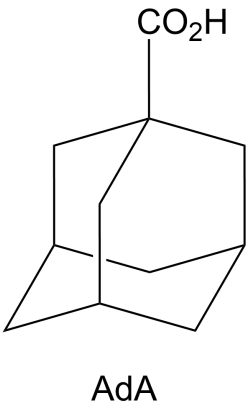
A.4 **Определите** число молекул C_6D_6 и C_6D_5F, инкапсулированных в $\mathbf{2}_2$, соответствующее каждому сигналу H^a. 3pt

^{1}H ЯМР измерения в C_6D_6 показали, что $\mathbf{2}_2$ может инкапсулировать одну молекулу 1-адамантанкарбоновой кислоты (AdA). Константа ассоциации (K_a), выражение для которой представлено ниже, была измерена при разных температурах. Обозначение [solvent@$\mathbf{2}_2$] соответствует концентрации частиц, содержащих одну или несколько молекул растворителя.

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

Аналогично, значения K_a для CH_4 и $\mathbf{1}_2$ из выражения (2) были измерены при разных температурах в C_6D_6 с помощью ^{1}H ЯМР спектроскопии. Графики температурной зависимости для двух констант ассоциации (в координатах ln K_a от 1/T) показаны ниже.





$\mathbf{1}_2$не инскапсулирует молекул C_6D_6. Для линии **II** изменение энтропии ΔS (1), изменение энтальпии ΔH (2), поэтому движущей силой инкапсулирования для линии **II** является (3). Следовательно, линия **I** соответствует (4), а линия **II** соответствует (5).

A.5 **Выберите** правильные варианты (A или B) из нижеследующей таблицы для пропусков, обозначенных выше цифрами (1)–(5). 3pt

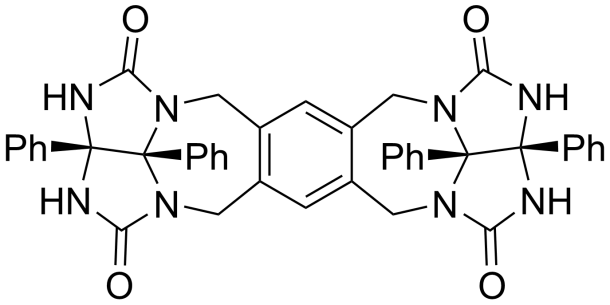
	A	B
(1)	положительно	отрицательно
(2)	положительно	отрицательно
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ и CH_4	$\mathbf{2}_2$ и AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ и CH_4	$\mathbf{2}_2$ и AdA

Что капсулы любят, а что нет

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 (м.д.) H^a	число молекул C_6D_6	число молекул C_6D_5F
4.60 м.д.		
4.71 м.д.		
4.82 м.д.		

A.5 (3 pt)

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

(4) : (5) :