UKR-1 C-0 C
Ihor Kholomieiev

IChO
General instructions
Cover sheet

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

G0-1

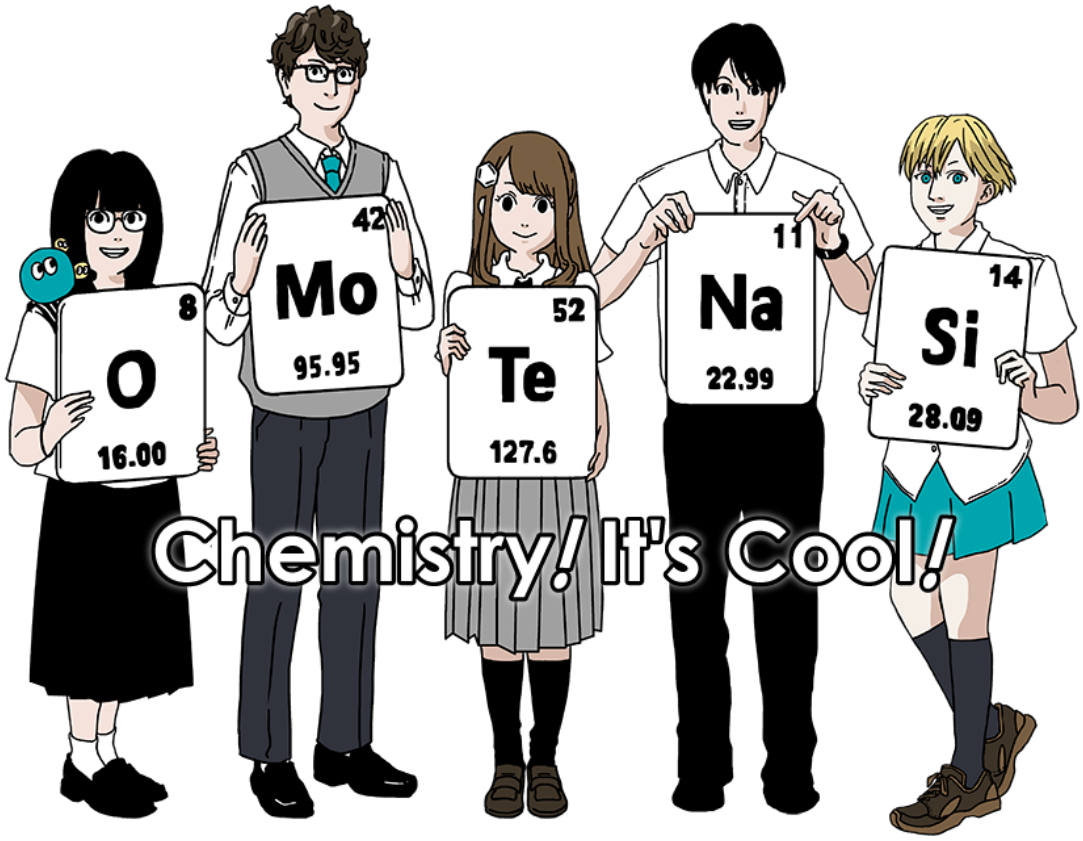
Ukrainian (Ukraine)

Міжнародна хімічна олімпіада 2021 Японія

53-я МХО2021 Японія

25-е липня – 2-е серпня, 2021

https://www.icho2021.org



Загальна інструкція

- Ви можете використовувати лише ручку для написання відповідей.
- Ви маєте використовувати непрограмований калькулятор.
- Комплект складається з **9-ти завдань**.
- Ви можете розв'язувати завдання в будь-який послідовності.
- У вас буде **5 годин** на розв'язування завдань комплекту.
- Ви **можете починати** роботу лише після команди **СТАРТ**.
- Всі результати вашої роботи мають бути записані у відведених для цього полях **листів відповідей** ручкою. Як чернетку використовуйте зворотню сторону листів відповідей. Пам'ятайте, що відповіді, записані поза межами відповідних полей, не будуть оцінюватися.
- Записуйте відповідні розрахунки, де це необхідно. Повними балами будуть оцінюватися лише правильні відповіді, підкріплені логічними аргументами чи розрахунками.
- Спостерігачі попередять вас за **30 хвилин** до команди **СТОП**.
- Ви **маєте зупинити** роботу одразу після команди **СТОП**. Невиконання команди СТОП призведе до дискваліфікації.
- Офіційна англомовна версія завдань може бути запрошена вами лише для уточнення умов.
- Вам заборонено покидати робоче місце без дозволу. Якщо вам потрібна допомога (не працює калькулятор, необхідно вийти в туалет та ін.), підніміть руку та чекайте дозволу спостерігача.

УДАЧІ!

Завдання та оцінювання

	Назва	Максимум очків	Максимум балів
1	Водень на поверхні металу	**24**	**11**
2	Ізотопна капсула часу	**35**	**11**
3	Закон Бугера -Ламберта-Бера?	**22**	**8**
4	Редокс-хімія цинку	**32**	**11**
5	Загадковий Силіцій	**60**	**12**
6	Перехідні метали та хімія твердого тіла	**45**	**13**
7	Гра з небензоїдною ароматичністю	**36**	**13**
8	Рухливі органічні молекули та їх хіральність	**26**	**11**
9	Переваги та недоліки капсули	**23**	**10**
		Всього	**100**

Фізичні сталі та рівняння

Сталі

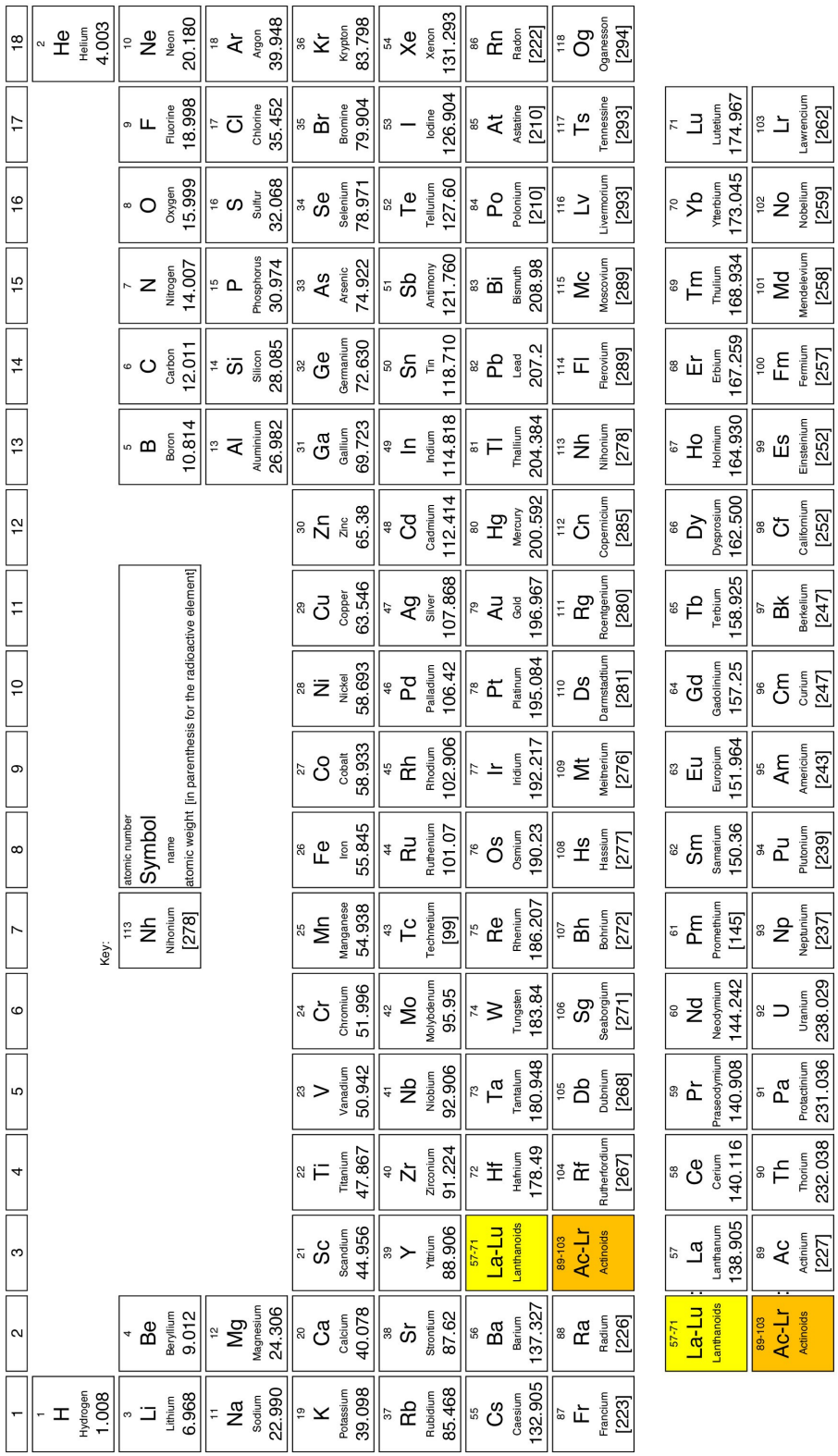
Швидкість світла в вакуумі	$c = 2.99792458 \times 10^{8}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$
Стала Планка	$h = 6.62607015 \times 10^{-34}\ \mathrm{J\ s}$
Елементарний заряд	$e = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{C}$
Маса електрона	$m_\mathrm{e} = 9.10938370 \times 10^{-31}\ \mathrm{kg}$
Діелектрична стала	$\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12}\ \mathrm{F\ m^{-1}}$
Стала Авогадро	$N_\mathrm{A} = 6.02214076 \times 10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
Стала Больцмана	$k_\mathrm{B} = 1.380649 \times 10^{-23}\ \mathrm{J\ K^{-1}}$
Стала Фарадея	$F = N_\mathrm{A} \times e = 9.64853321233100184 \times 10^{4}\ \mathrm{C\ mol^{-1}}$
Універсальна газова стала	$R = N_\mathrm{A} \times k_\mathrm{B} = 8.31446261815324\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2}\ \mathrm{L\ atm\ K^{-1}\ mol^{-1}}$
Атомна одиниця маси	$u = 1\ \mathrm{Da} = 1.66053907 \times 10^{-27}\ \mathrm{kg}$
Стандартний тиск	$p = 1\ \mathrm{bar} = 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Атмосферний тиск	$p_\mathrm{atm} = 1.01325 \times 10^{5}\ \mathrm{Pa}$
Нуль градусів Цельсія	$0\ ^\circ\mathrm{C} = 273.15\ \mathrm{K}$
Ангстрем	$1\ \mathrm{Å} = 10^{-10}\ \mathrm{m}$
Пікометр	$1\ \mathrm{pm} = 10^{-12}\ \mathrm{m}$
Електронвольт	$1\ \mathrm{eV} = 1.602176634 \times 10^{-19}\ \mathrm{J}$
Мільйонна частка	$1\ \mathrm{ppm} = 10^{-6}$
Мільярдна частка	$1\ \mathrm{ppb} = 10^{-9}$
Трільйонна частка	$1\ \mathrm{ppt} = 10^{-12}$
Число пі	$\pi = 3.141592653589793$
Основа натурального логарифму	$e = 2.718281828459045$

Рівняння

Рівняння Мендєлєєва-Клапейрона	$PV = nRT$, де P тиск, V об'єм, n кількість речовини, T абсолютна температура ідеального газу.
Закон Кулона	$F = k_\mathrm{e}\frac{q_1 q_2}{r^2}$, де F електростатична сила, $k_\mathrm{e}(\simeq 9.0 \times 10^9\ \mathrm{N\,m^2\,C^{-2}})$ стала Кулона, q_1 та q_2 заряди, r відстань між зарядами.
1-й закон термодінаміки	$\Delta U = q + w$, де ΔU зміна внутрішньої енергії, q додане тепло, w виконана робота.
Ентальпія H	$H = U + PV$
Ентропія S	$S = k_\mathrm{B} \ln W$, де W кількість мікростанів.
Зміна ентропії ΔS	$\Delta S = \frac{q_\mathrm{rev}}{T}$, де q_rev тепло для оборотнього процесу.
Вільна енергія Гіббса G	$G = H - TS$ $\Delta_\mathrm{r} G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$, де K стала рівноваги, z кількість електронів, E° стандартний електродний потенціал.
Коефіцієнт реакції Q	$\Delta_\mathrm{r} G = \Delta_\mathrm{r} G^\circ + RT \ln Q$ Для реакції $a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$ $Q = \frac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$, де [A] концентрація A.

Δq	$\Delta q = nc_{\mathrm{m}}\Delta T$, де c_{m} температурно незалежна молярна теплоємність.
Рівняння Нернста	$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{C_{\mathrm{ox}}}{C_{\mathrm{red}}}$, де C_{ox} концентрація окисненної речовини, C_{red} концентрація відновленої речовини.
Рівняння Арреніуса	$k = A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$, де k константа швидкості, A передекспотенційний фактор, E_a енергія активації. $\exp(x) = e^x$
Рівняння Бугера-Ламберта-Бера	$A = \varepsilon l c$, де A поглинання, ε молярний коефіцієнт поглинання, l довжина оптичного шляху, c концентрація розчину.
Рівняння Гендерсона-Хассельбаха	Для рівноваги $\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-}$, де константа рівноваги є K_{a}, $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_{\mathrm{a}} + \log\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right)$
Енергія фотона	$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$, де ν частота, λ довжина хвилі світла.
Сума геометричного ряду	Якщо $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \cdots + x^n = \sum_{i=0}^{n} x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$
Наближене рівняння, яке можна використовувати для розв'язування задач	Якщо $x \ll 1$, $\frac{1}{1-x} \simeq 1 + x$

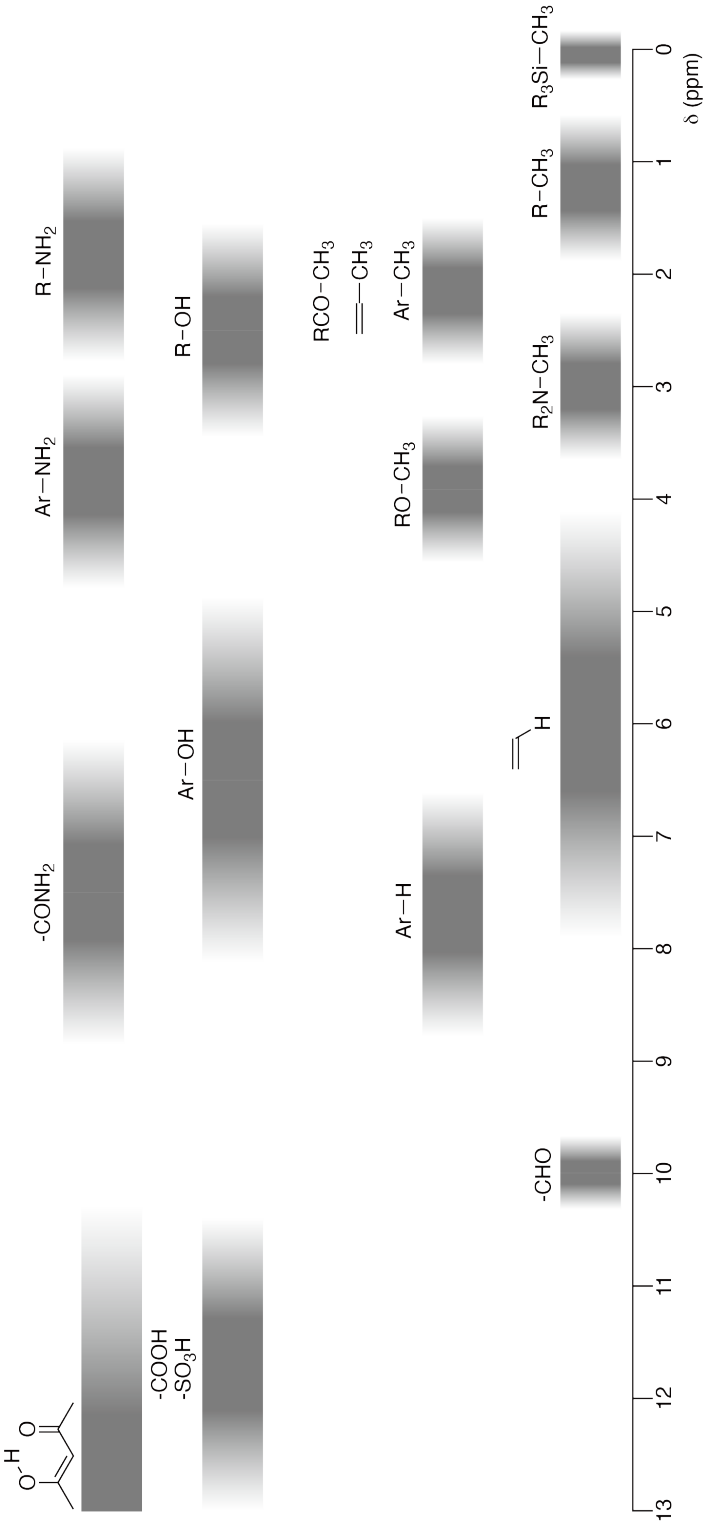
Таблиця періодичної системи



G0-7

Ukrainian (Ukraine)

Хімічні зсуви в спектрах 1H ЯМР (м.ч., на картинці ppm)



$\Delta\delta$ при заміщенні однією алкільною групою: *приблизно* +0.4 м.ч.

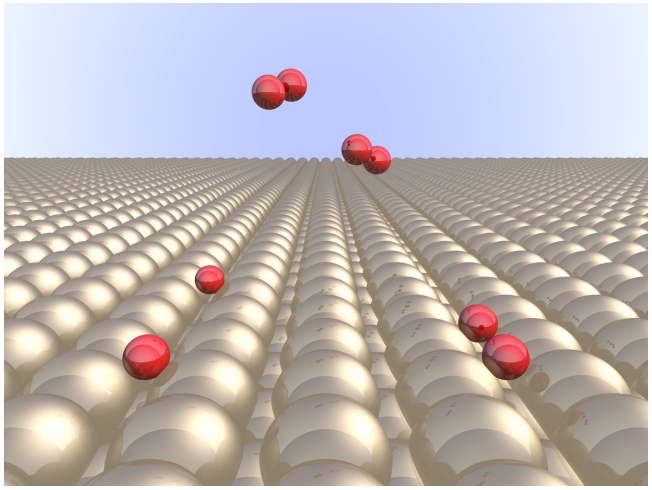
UKR-1 C-1 C
Ihor Kholomieiev

IChO
Problem 1
Cover sheet

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

Водень на поверхні металу

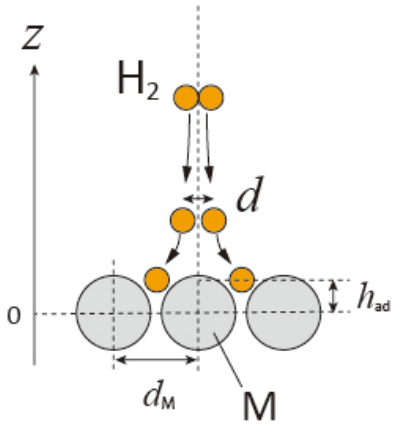
11 балів							
Питання	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Сума**
Очки	6	4	5	3	3	3	**24**
Оцінка							



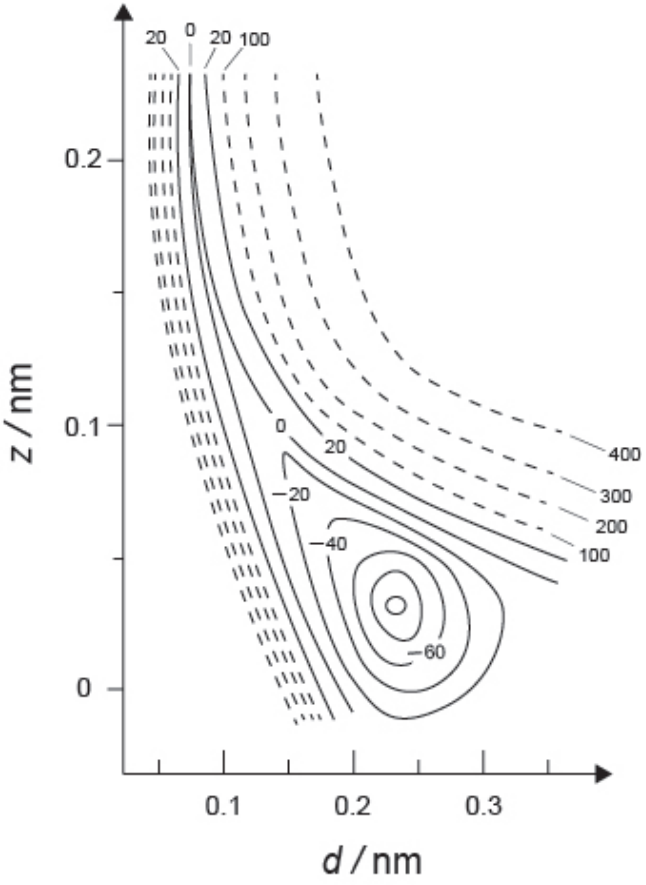
Очікується, що водень буде майбутнім джерелом енергії, яке не залежить від викопного палива. В даному завданні буде розглянуто процес зберігання водню в металі, який пов'язаний з технологією транспортування та зберігання водню.

Частина A

Оскільки водень абсорбується у об'єм металу крізь його поверхню, давайте спочатку розглянемо процес адсорбції водню на поверхні металу, $H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$, де газоподібні та адсорбовані стани водню представлені, відповідно, як (g) та (ad). Молекули водню (H_2), які досягають поверхні металу (M), дисоціюють на поверхні і адсорбуються як атоми H (Малюнок 1). Тут потенційна енергія H_2 представлена двома змінними: міжатомною відстанню d і висотою z відносно поверхневого атома металу. Ввважається, що вісь вздовж двох атомів H паралельна поверхні, а центр ваги завжди знаходиться на вертикальній пунктирній лінії, як на малюнку 1. Малюнок 2 є контурною діаграмою потенційної енергії дисоціації на поверхні. Чисельні значення представляють потенційну енергію в одиницях kJ на моль H_2. Суцільний інтервал становить 20 kJ mol^{-1}, штриховий інтервал становить 100 kJ mol^{-1}, а інтервал між суцільними та пунктирними лініями становить 80 kJ mol^{-1}. Енергія нульвих коливань ігнорується.



Малюнок 1. Визначення змінних. Зображення без врахування масштабу.



Малюнок 2.

A.1 Для кожного з наступних пунктів (i) - (iii) **оберіть** найближче значення з A – G. 6pt

(i) Міжатомна відстань для газоподібної молекули H_2

(ii) Міжатомна відстань між атомами металу (d_M на малюнку 1)

(iii) Відстань між адсорбованими атомами H на поверхні (h_{ad} на малюнку 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 Для кожного з наступних пунктів (i)–(ii) **оберіть** найближче значення з A–H. 4pt

(i) Енергія, необхідна для дисоціації газоподібного H_2 до газоподібного H [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]

(ii) Енергія, що виділяється під час адсорбції газоподібного 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}

Частина B

Потім адсорбовані атоми водню або поглинаються об'ємом металу, або рекомбінують і десорбуються назад у газову фазу, як показано в реакціях (1a) та (1b). H (ab) являє собою атом водню, поглинутий об'ємом металу.

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

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

Швидкості реакцій на один активний центр поверхні для адсорбції, десорбції та абсорбції позначаються, відповідно, як $r_1[\mathrm{s}^{-1}], r_2[\mathrm{s}^{-1}]$ та $r_3[\mathrm{s}^{-1}]$. Вони виражаються як:

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

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

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

де $k_1\,[\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{Pa}^{-1}], k_2\,[\mathrm{s}^{-1}]$ та $k_3\,[\mathrm{s}^{-1}]$ - це константи швидкості та $P_{\mathrm{H_2}}$ тиск $\mathrm{H_2}$. Серед активний центрів, доступних на поверхні, θ ($0 \leq \theta \leq 1$) - це частка зайнята атомами H. Вважається, що адсорбція та десорбція швидкі порівняно з абсорбцією ($r_1, r_2 \gg r_3$) та θ залишається постійною.

B.1 r_3 можна виразити як: 5pt

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

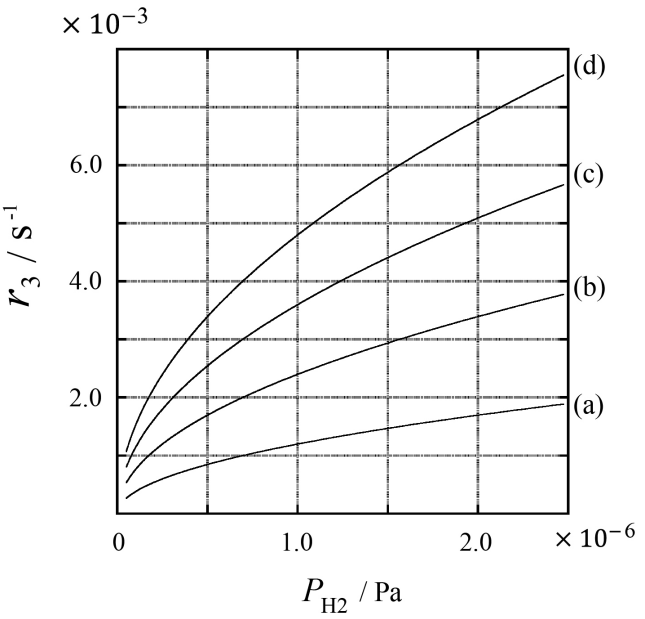
Виразіть C через k_1 та k_2.

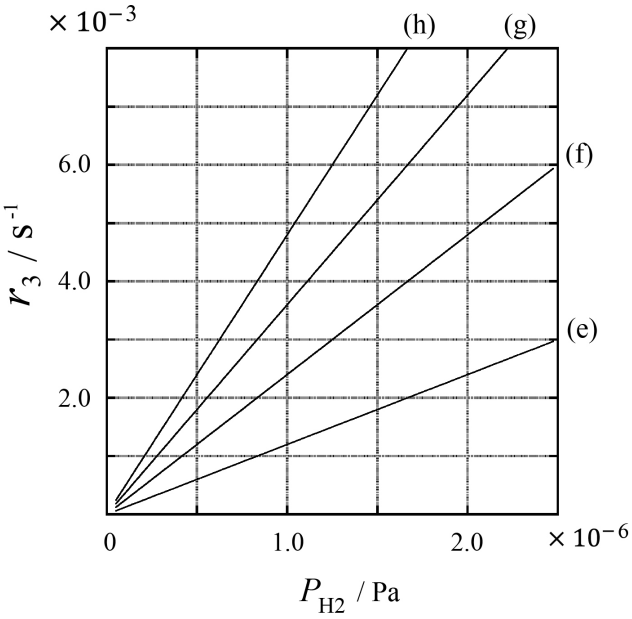
Зразок металу з площею поверхні $S = 1.0 \times 10^{-3}$ m^2 помістили в контейнер (1L = 1.0×10^{-3} m^3) з H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2$ Pa). Щільність активних центрів адсорбції атомів водню на поверхні складала $N = 1.3 \times 10^{18}$ m^{-2}. Температура поверхні підтримувалась $T = 400$ K. В процесі перебігу реакції (1), P_{H_2} зменшувалося зі сталою швидкістю $v = 4.0 \times 10^{-4}$ Pa s^{-1}. Вважайте H_2 ідеальним газом та нехтуйте об'ємом зразка металу.

B.2 **Розрахуйте** кількість абсорбованих атомів H у молях на одиницю площі поверхні за одиницю часу, A [mol s^{-1} m^{-2}]. 3pt

B.3 При $T = 400$ K, C дорівнює 1.0×10^2 Pa^{-1}. **Розрахуйте** значення k_3 при 400 K. Якщо Ви не отримали відповіді у пункті **B.2**, використовуйте $A = 3.6 \times 10^{-7}$ mol s^{-1} m^{-2}. 3pt

B.4 Нижче наведено залежності r_3 від P_{H_2} при різних T, $C = 2.5 \times 10^3$ Pa^{-1} та $k_3 = 4.8 \times 10^{-2}$ s^{-1}. **Оберіть** правильний графік з (a)–(h) для $T = 400$ K. 3pt





Водень на поверхні металу

Частина А

A.1 (6 pt)

(i)	(ii)	(iii)

A.2 (4 pt)

(i)	(ii)

Частина B

B.1 (5 pt)

$C =$ _____

B.2 (3 pt)

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

B.3 (3 pt)

$k_3 =$ _____ s^{-1}

B.4 (3 pt)

_____

UKR-1 C-2 C-1

UKR-1 C-2 C
Ihor Kholomieiev

IChO
Problem 2
Cover sheet

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

Ізотопна капсула часу

11 балів					
Питання	A.1	A.2	A.3	A.4	**Сума**
Очки	8	8	10	9	**35**
Оцінка					



Молекули, які відрізняються лише ізотопним складом, як-от CH_4 та CH_3D, називаються ізотопологами. Вважають, що ізотопологи мають однакові хімічні властивості. Але насправді невелика різниця між ними існує.

Прийміть, що всі речовини, згадані в цій задачі, знаходяться в газовій фазі.

Розглянемо наступну рівновагу:

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

Ентропія ***S*** зростає зі збільшенням кількості мікростанів системи ***W*** :

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

$W = 1$ для $^{12}C^{16}O_2$ та $^{12}C^{18}O_2$. Натомість ***W*** = 2 для молекули $^{12}C^{16}O^{18}O$, оскільки в цій молекулі атоми оксигену не однакові. У правій частині рівняння рівноваги (1) вказано дві молекули $^{12}C^{16}O^{18}O$, отже $W = 2^2 = 4$.

A.1 Зміна ентальпії ΔH в реакції за рівнянням (3) позитивна незалежно від температури. 8pt

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

Обчисліть значення константи рівноваги ***K*** для рівняння (3) при дуже низькій ($T \to 0$) та дуже високій ($T \to +\infty$) температурах. Прийміть, що за всіх температур реакція відповідає рівнянню (3) та ΔH виходить на стале значення при високих температурах.

Значення ΔH наступного процесу можна пояснити молекулярними коливаннями.

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

При T = 0 K енергія коливань двоатомної молекули із частотою коливань ν, с$^{-1}$, виражається так:

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

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

Тут *k* – силова константа, а μ – зведена маса, яка виражається через маси атомів двоатомної молекули, m_1 та m_2, як:

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

A.2 Молекулярне коливання H_2 проявляється при 4161.0 см$^{-1}$, якщо виразити енергію в обернених сантиметрах. **Обчисліть** значення *ΔH* наступної реакції при *T* = 0 K в одиницях Дж·моль$^{-1}$. 8pt

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

Прийміть, що:

- до ΔH робить внесок лише коливальна енергія.
- значення k для H_2, HD, та D_2 є однаковими.
- маса H складає 1 Da, маса D складає 2 Da.

Молярні частки H_2, HD, та D_2 в рівноважному стані системи залежать від температури. Позначимо зміну молярної частки речовини D_2 як Δ_{D_2}.

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

Тут через R_{D_2} позначене відношення $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ у зразку, а через $R^*_{D_2}$ - відношення $\frac{[D_2]}{[H_2]}$ при $T \to +\infty$. Слід зазначити, що розподіл ізотопів при $T \to +\infty$ стає статистично випадковим.

A.3 **Обчислить** Δ_{D_2} для природного вмісту D в гідрогені для рівноваги ізотопного обміну, встановленій при такій температурі, за якої ***K*** в рівнянні (4) набуває значення 0.300. Прийміть, що природний вміст D та H становить, відповідно, 1.5576×10^{-4} та $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$. 10pt

Загалом молярна частка двічі заміщеного ізотополога, що містить два атоми важкого ізотопу в молекулі, зростає зі зменшенням температури. Розглянемо молярні частки молекул CO_2 із молекулярними масами 44 та 47, позначимо їх нижче як $CO_2[44]$ та $CO_2[47]$. Величину Δ_{47} визначимо як:

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

R_{47} відповідає відношенню $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ у зразку, а R^*_{47} - відношенню $\frac{[CO_2[47]]}{[CO_2[44]]}$ при $T \to +\infty$. Природний вміст атомів карбону та оксигену вказано нижче. Ізотопами, не згаданими тут, знехтуйте.

	^{12}C	^{13}C
природний вміст	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
природний вміст	0.997621	0.0003790	0.0020000

Температурна залежність Δ_{47} (для абсолютної температури *T*, вказаної в *K*) виглядає так:

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

A.4 Значення R_{47} для викопного планктону, добутого з морського дна в Антарктиці, складає 4.50865×10^{-5}. **Оцініть** температуру, виходячи з цього значення R_{47}. Ця температура трактується як температура повітря в ту еру, коли цей планктон жив. При обчисленні візьміть до уваги лише найпоширеніший ізотополог $CO_2[47]$. 9pt

Ізотопна капсула часу

A.1 (8 pt)

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

A.2 (8 pt)

ΔH = ... Дж моль$^{-1}$

A.3 (10 pt)

$\Delta_{D_2} =$ _____

A.4 (9 pt)

$T =$ _____ K

UKR-1 C-3 C-1

UKR-1 C-3 C
Ihor Kholomieiev

IChO
Problem 3
Cover sheet

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

Закон Бугера -Ламберта-Бера?

8 балів				
Питання	A.1	B.1	B.2	**Сума**
Очки	10	6	6	**22**
Оцінка				

В даній задачі ігноруйте поглинання комірки та розчинника. Температура всіх розчинів та газів є сталою та складає 25 °C.

Частина A

Водний розчин **X** приготували з використанням HA та NaA. Концентрації $[A^-]$, $[HA]$ та $[H^+]$ у розчині **X** складають, відповідно, 1.00×10^{-2} mol L^{-1}, 1.00×10^{-3} mol L^{-1} та 1.00×10^{-4} mol L^{-1}, що корелює з такою кислотно-основною рівновагою:

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

У частині A довжина оптичного шляху складає l. Ігноруйте зміну густини при розбавленні. Вважайте, що жодних хімічних реакцій, крім рівняння 1, не відбувається.

A.1 Поглинання **X** при довжині хвилі λ_1 склало A_1 . Потім розчин **X** розбавили вдвічі розчином хлоридної кислоти з pH = 2.500. Після розбавлення поглинання при λ_1 залишилося A_1 . **Визначте** співвідношення $\varepsilon_{HA}/\varepsilon_{A^-}$, де ε_{HA} та ε_{A^-} є відповідними молярними коефіцієнтами поглинання HA та A^- при λ_1. 10pt

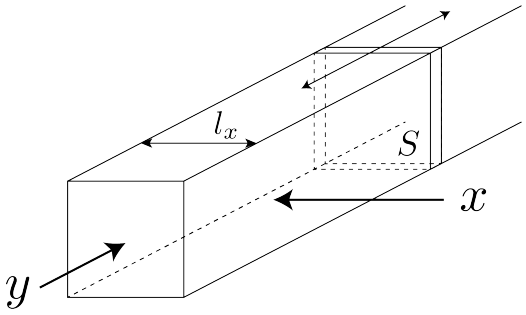
Частина B

Розглянемо наступну рівновагу в газовій фазі.

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

Кубоподібний контейнер, який має прозору рухому стінку з перетином S (див. Малюнок нижче), заповнили чистим газом D під тиском P. Рівновага встановлюється при постійному загальному тиску P.

Поглинання газу виражається як $A = \varepsilon(n/V)l$, де ε, n, V, та l - це, відповідно, молярний коефіцієнт поглинання, кількість газу в молях, об'єм газу та довжина оптичного шляху. Вважайте, що всі компоненти газової суміші поводяться як ідеальні гази.



За потреби, використовуйте наступні позначення.

	Початковий стан		Рівноважний стан	
	D	M	D	M
Парціальний тиск	P	0	p_D	p_M
Кількість в молях	n_0	0	n_D	n_M
Об'єм	V_0		V	

B.1 Поглинання газу при λ_{B1}, що виміряли за напрямком x ($l = l_x$), складало A_{B1} як в початковому, так і в рівноважному станах. **Визначте** співвідношення $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ при λ_{B1}, де ε_D та ε_M є відповідними молярними коефіцієнтами поглинання D та M. 6pt

B.2 Поглинання газу при λ_{B2}, що виміряли за напрямком y, склало A_{B2} як в початковому ($l = l_{y0}$), так і в рівноважному ($l = l_y$), станах. **Визначте** співвідношення $\varepsilon_\mathrm{D}/\varepsilon_\mathrm{M}$ при λ_{B2}. 6pt

Закон Бугера-Ламберта-Бера?

Частина А

A.1 (10 pt)

(продовження на наступній сторінці)

A.1 (cont.)

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

Частина B

B.1 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

B.2 (6 pt)

$\varepsilon_D/\varepsilon_M =$ _____

UKR-1 C-4 C-1

UKR-1 C-4 C
Ihor Kholomieiev

IChO
Problem 4
Cover sheet

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

Редокс-хімія цинку

11 балів							
Питання	A.1	A.2	B.1	B.2	B.3	B.4	**Сума**
Очки	6	5	4	3	5	9	**32**
Оцінка							



Протягом тривалого часу цинк використовували як складову матеріалів – латуні та металевих виробів. Для знешкодження промислових стічних вод цинк, який міститься в них, відокремлюють шляхом осадження, а одержаний осад відновлюють для відділення і повторного використання у вигляді металічного цинку.

Частина А

Рівновага при розчиненні гідроксиду цинку $Zn(OH)_2(s)$при 25 °C, та відповідні константи рівноваги представлено рівняннями 1-4.

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

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

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

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

Розчинність цинку ***S*** (концентрація цинку в насиченому водному розчині) представлена рівнянням 5.

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

A.1 Після встановлення рівноваги в рівняннях 1-4, **розрахуйте** діапазон pH, в якому $[Zn(OH)_2(aq)]$ має найбільше значення серед $[Zn^{2+}(aq)]$, $[Zn(OH)_2(aq)]$ і $[Zn(OH)_4^{2-}(aq)]$. 6pt

A.2 Приготували насичений водний розчин $Zn(OH)_2(s)$ з pH = 7.00, розчин відфільтрували. До фільтрату додали NaOH для підвищення pH до 12.00. **Розрахуйте** частку (мольний %) цинку, який випадає в осад при підвищенні pH від 7.00 до 12.00. Знехтуйте зміною об'єму і температури. 5pt

Частина B

В подальшому виділений гідроксид цинку нагрівають для одержання оксиду цинку відповідно до наведеного нижче рівняння:

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

Після цього оксид цинку відновлюють до металічного цинку в реакції з воднем:

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

B.1 Для того, щоб реакція (7) проходила при тиску водню, який підтримується на рівні 1 бар, потрібно зменшити парціальний тиск водяної пари, що утворюється. **Розрахуйте** верхню межу парціального тиску водяної пари для того, щоб реакція (7) проходила при 300 °C. В цьому випадку енергії Гіббса утворення оксиду цинку і водяної пари при 300 °C і 1 бар усіх газуватих речовин відповідно становлять $\Delta G_{ZnO}(300^\circ C)$ = -2.90 × 10^2 кДж $моль^{-1}$ та $\Delta G_{H_2O}(300^\circ C)$ = -2.20 × 10^2 кДж $моль^{-1}$. 4pt

Металічний цинк використовується як матеріал негативного електроду (аноду) в метал-повітряних батареях. Електрод складається з Zn та ZnO. Для вироблення електрики з електрорушійною силою (е.р.с.) E° при 25 °C і тиску 1 бар, в ньому використовується наступна редокс-реакція.

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

B.2 Цинк-повітряну батарею розрядили при 20 мА протягом 24 годин. **Розрахуйте** зміну маси негативного електроду (аноду) батареї. 3pt



Гора Fuji

B.3 Розглянемо зміну е.р.с. цинк-повітряної батареї в залежності від середовища. **Розрахуйте** е.р.с. на вершині гори Fuji на висоті 3776 м, де температура у лютому становила -38 °C. Атмосферний тиск для певної висоти h [m] та температури T [°C] розраховується за рівнянням: 5pt

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

Мольна частка кисню в атмосфері становить 21 %. Зміна енергії Гіббса в реакції (8) дорівнює $\Delta G_{ZnO}(-38\,^{\circ}\text{C})$ = −3.26 × 10^2 кДж моль$^{-1}$ при $-38\,^{\circ}$C і 1 бар.

B.4 **Розрахуйте** зміну енергії Гіббса в реакції (6) при 25 °C. Прийміть до уваги, що стандартні потенціали відновлення, $E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ і $E^{\circ}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ при $25\,^{\circ}$C і 1 бар розраховуються за рівняннями (10) і (11), відповідно. 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-хімія цинку

Частина А

A.1 (6 pt)

_____ < pH < _____

A.2 (5 pt)

_____ %

Частина B

B.1 (4 pt)

p_{H_2O}=.....Бар

B.2 (3 pt)

Зміна маси аноду = ...г

B.3 (5 pt)

e.p.c. = ...B

B.4 (9 pt)

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

UKR-1 C-5 C
Ihor Kholomieiev

IChO
Problem 5
Cover sheet

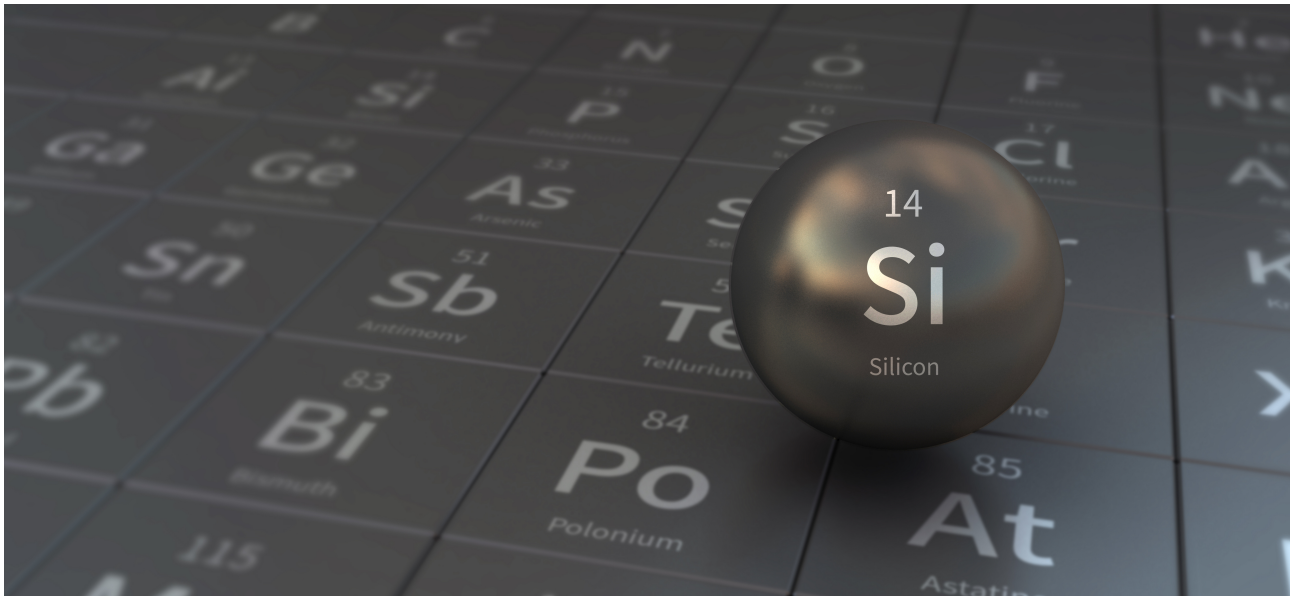
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Q5-1

Ukrainian (Ukraine)

Загадковий Силіцій

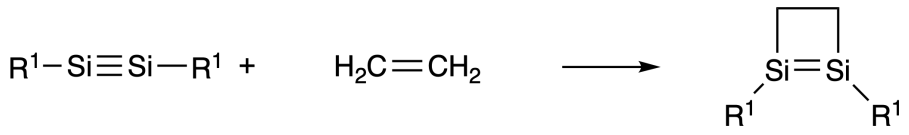
12 балів								
Питання	A.1	A.2	A.3	A.4	B.1	B.2	B.3	**Сума**
Очки	9	7	6	10	5	15	8	**60**
Оцінка								



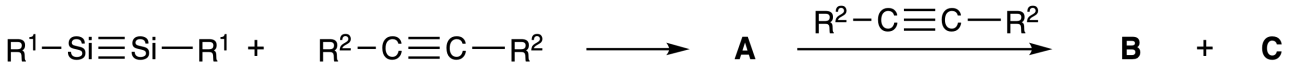
Хоча силіцій, як і карбон, також є елементом 14-ї групи, їх властивості суттєво відрізняються.

Частина A

На відміну від потрійного зв'язку карбон-карбон, потрійний зв'язок силіцій-силіцій у сполуці, із загальною формулою $R^1–Si \equiv Si–R^1$(R: органічний замісник) надзвичайно реакційноздатний. Наприклад, в реакції з етиленом він утворює циклічний продукт, що містить чотиричленний цикл.



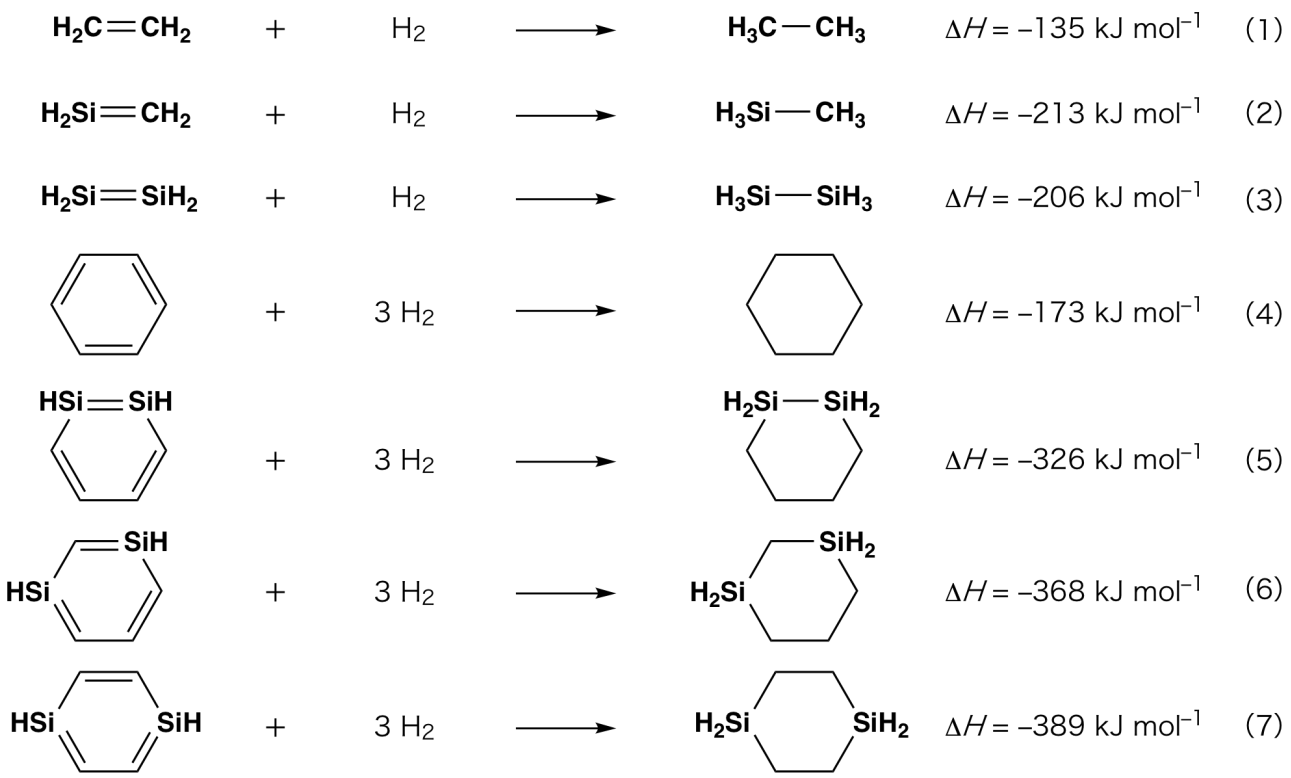
При обробці сполуки $R^1–Si \equiv Si–R^1$ алкіном $R^2–C \equiv C–R^2$ як початковий проміжний продукт утворюється чотиричленна циклічна сполука **A**. Подальша реакція іншої молекули $R^2–C \equiv C–R^2$ з **A** дає ізомери **B** і **C**. Обидва мають бензеноподібні циклічні спряжені структури так званих "дисилабензенів", що містять шестичленний цикл і відповідають загальній формулі $(R^1–Si)_2(R^2–C)_4$.



Аналіз спектрів ЯМР ^{13}C відповідних шестичленних циклічних скелетів Si_2C_4 вказує на наявність двох сигналів для **B** та одного сигналу для **C**.

A.1 **Намалюйте** структурні формули сполук **A**, **B** та **C** у вигляді однієї з можливих резонансних структур, використовуючи позначення R^1, R^2, Si та C. 9pt

A.2 **Розрахуйте** енергію ароматичної стабілізації (ASE) для бензену та сполуки **C** (для випадку $R^1 = R^2 = H$) у вигляді позитивних значень, враховуючи зміну ентальпії в деяких реакціях гідрування ненасичених систем, наведених нижче (малюнок 1). 7pt



Малюнок 1.

При нагріванні розчину сполуки **C** у ксилені вона ізомеризується з утворенням рівноважної суміші сполук **D** та **E**. Молярне співвідношення **D : E** = 1 : 40.0 при 50.0 ˚C, та **D : E** = 1 : 20.0 при 120.0 ˚C.

A.3 **Розрахуйте** ΔH для перетворення **D** у **E**. Ввважайте, що ΔH не залежить від температури. 6pt

Ізомеризація сполуки **C** в **D** і далі в **E** відбувається шляхом перетворення π-зв'язків у σ-зв'язки без розриву будь-яких σ-зв'язків. Аналіз спектрів ЯМР ^{13}C виявив один сигнал для скелета Si_2C_4 сполуки **D** та два сигнали для скелета Si_2C_4сполуки **E**. Скелет **D** не містить жодного тричленного циклу, тоді як **E** включає два тричленних цикли, що мають спільне ребро.

A.4 **Намалюйте** структурні формули сполук **D** та **E**, використовуючи позначення R^1, R^2, Si, та C. 10pt

Частина B

Силіцій здатний утворювати висококоординовані сполуки (більше чотирьох замісників) із електронегативними елементами, такими як флуор. Оскільки флуориди металів часто використовуються як флуоруючі реагенти, флуориди висококоординованого силіцію також є флуоруючими реагентами.

Реакцію флуорування CCl_4 з використанням Na_2SiF_6 проводили наступним чином.

- **Стандартизація розчину Na_2SiF_6** :

· Приготування

Водний розчин **F**: 0.855 г Na_2SiF_6 (188.053 г моль$^{-1}$) розчинили у воді, загальний об'єм склав 200 мл.

Водний розчин **G**: 6.86 г $Ce_2(SO_4)_3$ (568,424 г моль$^{-1}$) розчинили у воді, загальний об'єм склав 200 мл.

· Процедура

Осаджувальне титрування розчину **F** (50.0 мл) проводили шляхом додавання по краплях розчину **G** у присутності індикатора ксиленолу помаранчевого, який координує Ce^{3+}. Після додавання 18.8 мл розчину **G** колір розчину змінюється з жовтого на пурпуровий. Утворений осад є бінарною сполукою, яка містить Ce^{3+}, а єдиною сполукою силіцію, що утворюється, є $Si(OH)_4$.

B.1 **Напишіть** урівняне рівняння реакції Na_2SiF_6 з $Ce_2(SO_4)_3$. 5pt

- **Реакція CCl_4 з Na_2SiF_6:**

(Знехтуйте втратами речовини під час наступних операцій, наприклад, за рахунок випаровування.)

Na_2SiF_6 (x г) додавали до CCl_4 (500.0 г) і нагрівали до 300˚C в герметично закритій, стійкій до тиску реакційній посудині. Na_2SiF_6, що не прореагував, і утворений NaCl відділяли фільтруванням. Фільтрат розбавляли до загального об'єму 1.00 л додаванням CCl_4 (розчин **H**). Спектри ЯМР ^{29}Si та ^{19}F розчину **H** показали, що він містить єдину сполуку силіцію - SiF_4. У спектрі ЯМР ^{19}F, крім SiF_4, були присутні сигнали, що відповідають $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CF_3Cl та CF_4 (див. Таблицю 1). Інтегральні інтенсивності в спектрі ЯМР ^{19}F пропорційні кількості ядер флуору.

Таблиця 1

Дані спектра ЯМР ^{19}F	$CFCl_3$	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Відносна інтегральна інтенсивність	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4 гідролізує з утворенням H_2SiF_6 згідно з наведеним нижче рівнянням (8):

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

Розчин **H** (10 мл) обробляли надлишком води, що привело до повного гідролізу SiF_4. Після розділення, водний розчин H_2SiF_6, що утворився в результаті гідролізу, нейтралізували з утворенням розчину Na_2SiF_6 (водний розчин **J**).

Осад Na_2SiF_6, що не прореагував, та NaCl, які відділили фільтруванням на початковому етапі (підкреслено в тексті вище), повністю розчинили у воді з отриманням водного розчину (розчин **K**; 10.0 л).

Далі проводили наступні осаджувальні титрування розчином **G**. Кінцеві точки титрування з використанням **G** були наступними:

· Для розчину **J** (загальна кількість): 61.6 мл.

· Для 100 мл розчину **K**: 44.4 мл.

Тут варто зазначити, що присутність NaCl або SiO_2 не впливає на результат осаджувального титрування.

B.2 **Розрахуйте** масу NaCl, що утворюється в реакційній посудині (див. підкреслену інформацію вище), та **розрахуйте** вихідну масу (x г) Na_2SiF_6. 15pt

B.3 77.8% CCl_4, що використовується як вихідний матеріал, не прореагувало. **Розрахуйте** масу утвореного CF_3Cl. 8pt

Загадковий Силіцій

Частина А

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)

Частина B

B.1 (5 pt)

B.2 (15 pt)

(Продовження на наступній сторінці)

B.2 (cont.)

NaCl : g, Na_2SiF_6 : g

B.3 (8 pt)

CF_3Cl : _____ g

UKR-1 C-6 C
Ihor Kholomieiev

IChO
Problem 6
Cover sheet

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

Перехідні метали та хімія твердого тіла

13 балів											
Питання	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	B.3	B.4	C.1	C.2	C.3	**Сума**
Очки	6	3	3	6	4	4	4	5	5	5	**45**
Оцінка											



Вулкан на острові Sakurajima

Частина А

Японія є однією з країн з найбільшою кількістю діючих вулканів в світі. При кристалізації силікатних мінералів з магматичного розтопу до їх складу включається частина іонів перехідних металів M^{n+}. Іони M^{n+}, які розглядаються в задачі, знаходяться в координаційному оточенні іонів кисню (O^{2-}) і мають тетраедричне координаційне оточення (*Td*) в розтопі та октаедричне (*Oh*) в твердому силікаті. В обох випадках іони перехідних металів знаходяться в високоспіновому стані. Коефіцієнт розподілу M^{n+} між силікатом і розтопом (*D*) визначається як:

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

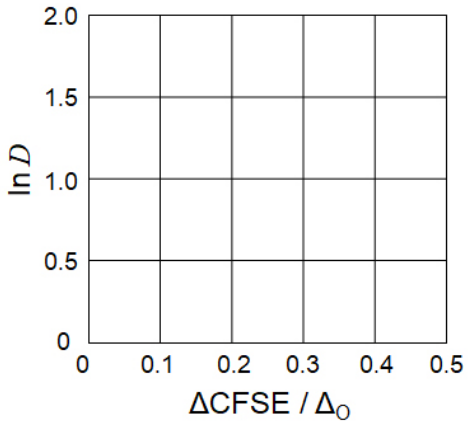
де $[M]_s$ та $[M]_l$ - концентрації іонів M^{n+}, відповідно, в силікаті та магмі. В таблиці нижче надано відповідні значення *D* для іонів Cr^{2+} та Mn^{2+}.

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

Нехай Δ_O - енергія розщеплення кристалічним полем d-орбіталей іону M^{n+}, а $CFSE^O$ - енергія стабілізації кристалічним полем в октаедричному оточенні O_h, а Δ_T та $CFSE^T$ - відповідні величини для тетраедричного оточення T_d.

A.1 **Розрахуйте** $|CFSE^O - CFSE^T|$ = ΔCFSE в одиницях Δ_O для Cr^{2+}, Mn^{2+} та Co^{2+}; вважайте, що $\Delta_T = 4/9\Delta_O$. 6pt

A.2 Лінійне співвідношення залежності $\ln D$ від $\Delta CFSE/\Delta_O$ спостерігається в прямокутній системі координат. 3pt
Визначте *D* для іону Co^{2+}.



Оксиди металів M^{n+} (MO; де M: Ca, Ti, V, Mn або Co) кристалізуються у структурному типі хлориду натрію. Іони M^{n+} знаходяться в октаедричному координаційному оточенні *Oh* в високоспіновій конфігурації. Ентальпія кристалічної гратки цих оксидів в першу чергу визначається кулонівською взаємодією, яка залежить від радіусу та заряду іонів. Певний внесок також має CFSE іонів M^{n+} в октаедричному полі *Oh*.

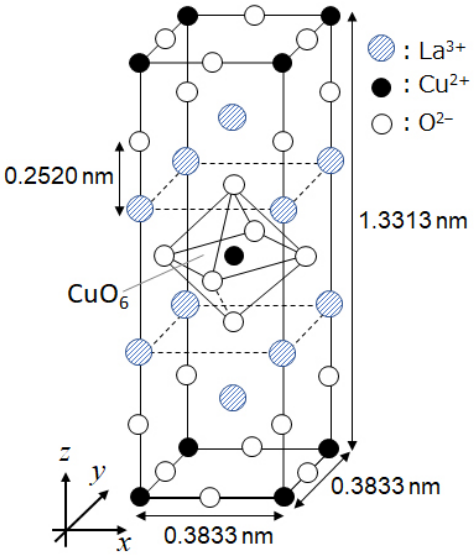
A.3 **Оберіть** правильний набір значень (один із рядків (a) - (f) в таблиці) ентальпій кристалічних граток (в кДж/моль). 3pt

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

Q6-3

Частина B

Змішаний оксид **A**, який містить La^{3+} та Cu^{2+}, має тетрагональну будову елементарної комірки, як зображено на малюнку 1. В октаедрі $[CuO_6]$ довжини зв'язків Cu–O вздовж вісі z (l_z) більші, ніж вздовж вісі x (l_x), тобто відбувається викривлення геометрії $[CuO_6]$ від октаедричної *Oh*. Таке викривлення знімає виродження e_g орбіталей ($d_{x^2-y^2}$ та d_{z^2}).



Малюнок 1.

Сполуку **A** можна отримати термічним розкладом (піролізом) комплексу **B**, який утворюється при змішуванні хлоридів металів з водним розчином амоніаку, що містить "квадратну" кислоту $C_4H_2O_4$, яка є двоосновною. Піроліз сполуки **B** в сухому повітрі до температури 200 °C приводить до втрати 29.1% маси, яка пов'язана з втратою кристалізаційної води. Подальший нагрів приводить до втрати маси аж до 700 °C завдяки виділенню CO_2. Загальна втрата маси при утворенні **A** з **B** складає 63.6%. Треба зазначити, що під час піролізу спостерігається виділення лише води та CO_2.

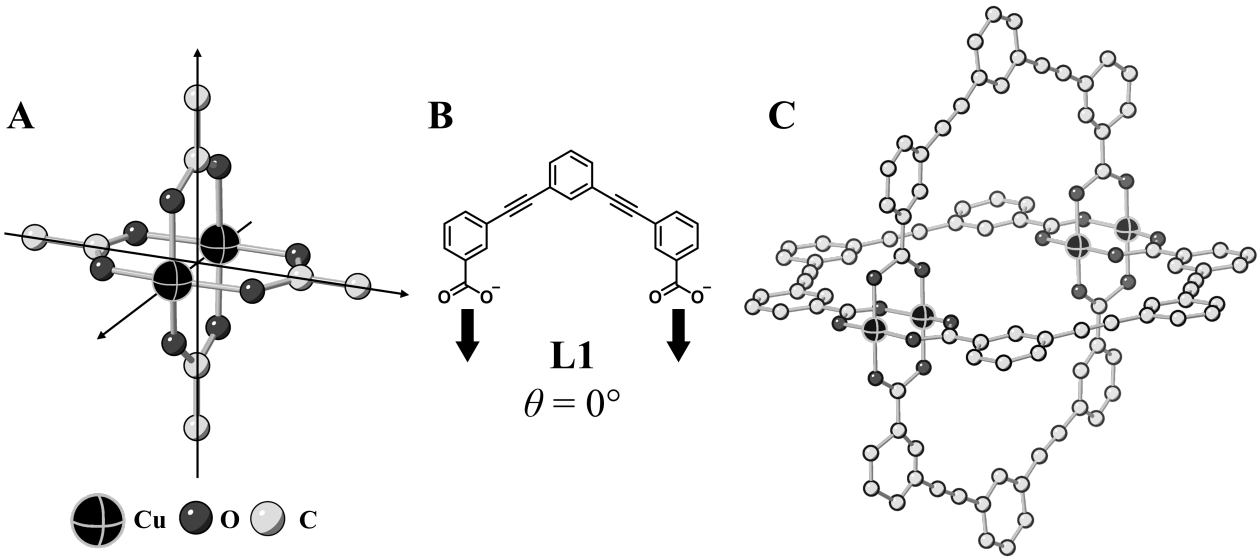
B.1	**Запишіть** хімічні формули сполук **A** та **B**.	6pt
B.2	**Розрахуйте** l_x та l_z відповідно до малюнку 1.	4pt
B.3	Відповідно до малюнку 1, в місцях, позначених (i) та (ii), **наведіть** назву розщеплених e_g орбіталей ($d_{x^2-y^2}$ та d_{z^2}) іону Cu^{2+} в сполуці **A** та намалюйте відповідну електронну конфігурацію в пунктирному полі на вашому бланку відповідей.	4pt

Сполука **A** є ізолятором. Якщо один іон La^{3+} замістити одним іоном Sr^{2+}, в кристалічній гратці відбувається утворення однієї «дірки» та вона стає електропровідною. Таким чином, сполука **A**, допована іонами Sr^{2+}, демонструє надпровідність за температури нижче 38 K. Допування сполуки **A** призвело до утворення 2.05×10^{27} «дірок» на $м^3$ речовини.

B.4 Виходячи з мольного співвідношення в реакції заміщення, **розрахуйте** відсоток заміщення іонів La^{3+} іонами Sr^{2+}. Прийміть до уваги, що під час реакції заміщення тип кристалічної гратки та валентність іонів, які її складають, лишаються незмінними. 4pt

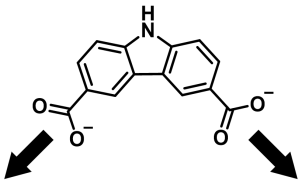
Частина C

$Cu_2(CH_3CO_2)_4$ складається з чотирьох іонів $CH_3CO_2^-$, координованих до двох іонів Cu^{2+} (Малюнок 2A). Молекула $Cu_2(CH_3CO_2)_4$ є високосиметричною структурою з двома вісями, які проходять крізь атоми карбону чотирьох іонів $CH_3CO_2^-$ та віссю, яка проходить через два іони Cu^{2+}. Всі три вісі є взаємно ортогональними. Використання замість ацетатних лігандів дикарбоксилатів призводить до утворення комплексів зі структурою клітки («cage complex»). «Cage complex» $Cu_4(\mathbf{L1})_4$ утворюється при використанні як ліганда планарного дикарбоксилату **L1** (Малюнок 2B) та Cu^{2+} (Малюнок 2C). Структура «cage complex» визначається кутом θ між напрямками координації двох карбоксильних груп в ліганді, як показано на малюнку 2B. θ дорівнює 0° для ліганду **L1** (атоми гідрогену на малюнку 2 для спрощення не зображено).



Малюнок 2.

C.1 Значення θ для планарного дикарбоксилатного ліганду **L2** на малюнку нижче складає 90˚. Вважаючи, що склад «cage complex» **L2** з іоном Cu^{2+} визначається формулою $Cu_n(\mathbf{L2})_m$, **визначте** найменшу комбінацію цілих *n* та *m* для такого комплексу. Вважайте, що в координації до іонів Cu^{2+} беруть участь лише CO_2^- групи ліганду **L2**. 5pt



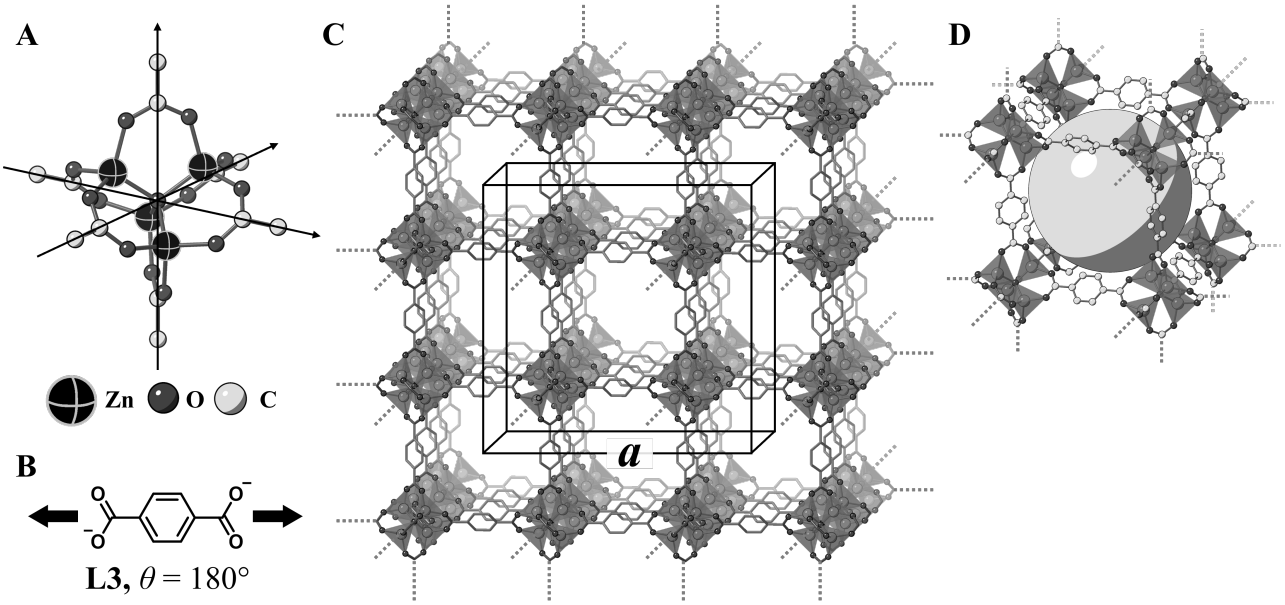
L2

$\theta = 90°$

Q6-6

Ukrainian (Ukraine)

Комплекс $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ містить чотири іони Zn^{2+} в тетраедричному оточенні, шість ацетат-іонів $CH_3CO_2^-$ та один іон O^{2-}(Малюнок 3A). В $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ іон O^{2-} розташований в точці перетину трьох взаємно перпендикулярних вісей, які проходять через атоми карбону ацетат-іонів $CH_3CO_2^-$. Якщо замість ацетат-іону взяти п-бензендикарбоксилат (Малюнок 3B, **L3**, θ = 180°) цинк-вмісні кластери зв'язуються між собою, утворюючи кристалічну сполуку **X**, яка називається «пористий координаційний полімер» (Малюнок 3C). Склад сполуки **X** відповідає формулі $[Zn_4O(\mathbf{L3})_3]_n$. **X** має кубічну будову кристалічної гратки з нанорозмірними порами. Одна така пора показана як сфера на малюнку 3D. Кожен з тетраедричних кластерів цинку показаний як темно-сірий тетраедр (малюнки 3C та 3D) (атоми гідрогену на малюнку 3 для спрощення не зображено).



Малюнок 3.

C.2	Сполука **X** має кубічну елементарну комірку з параметром *a* (Рисунок 3C) та густиною 0.592 г см$^{-3}$. Розрахуйте параметр *a* в [см].	5pt

C.3	**X** містить значну кількість пор. 1 г **X** може вмістити 3.0×10^2 мл газоподібного CO_2 при тиску в 1 бар та 25 °C. **Розрахуйте** середню кількість молекул CO_2, які знаходяться в одній порі.	5pt

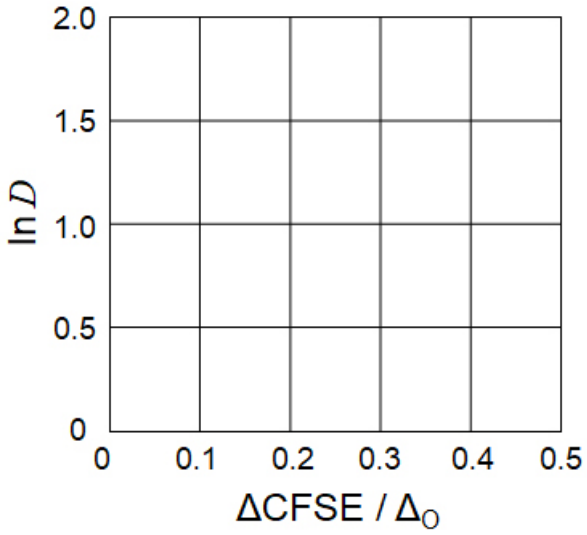
Перехідні метали та хімія твердого тіла

Частина 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)

_____

Частина B

B.1 (6 pt)

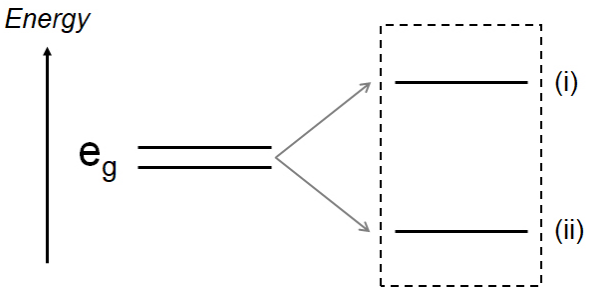
A : _____, B : _____

B.2 (4 pt)

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

B.3 (4 pt)

(i) : _____ , (ii) : _____



B.4 (4 pt)

_____ %

Частина С

C.1 (5 pt)

$n =$ _____, $m =$ _____

C.2 (5 pt)

a =.....см

C.3 (5 pt)

Середня кількість молекул CO2 = ... шт/пору.

_____

UKR-1 C-7 C
Ihor Kholomieiev

IChO
Problem 7
Cover sheet

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

Q7-1

Ukrainian (Ukraine)

Гра з небензоїдною ароматичністю

13 балів					
Питання	A.1	A.2	A.3	B.1	**Сума**
Очки	5	2	19	10	**36**
Оцінка					

Професор Нозое (1902–1996) - винахідник явища небензеноїдної ароматичності, що на сьогодні є широко розповсюдженим в органічній хімії.



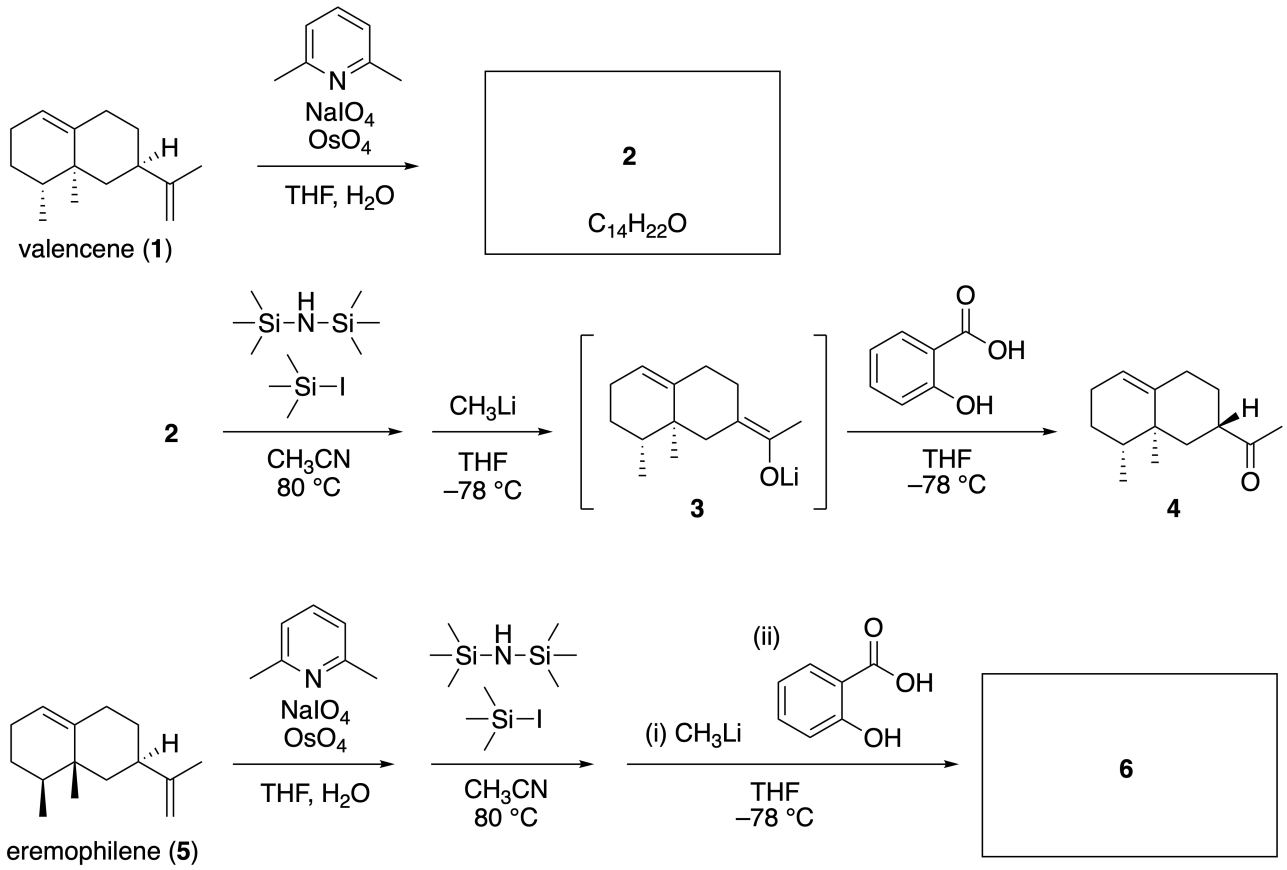
Фото надано: Університет Тохоку.

Частина A

Lineariifolianone - це продукт з унікальною структурою, який був виділений з Inula linariifolia. Valencene **1** можна в одну стадію перетворити на продукт **2**, з якого в результаті тристадійного перетворення через інтермедіат **3** утворюється кетон **4**. Використовуючи аналогічну послідовність стадій, eremophilene **5** може бути перетворений на продукт **6**.



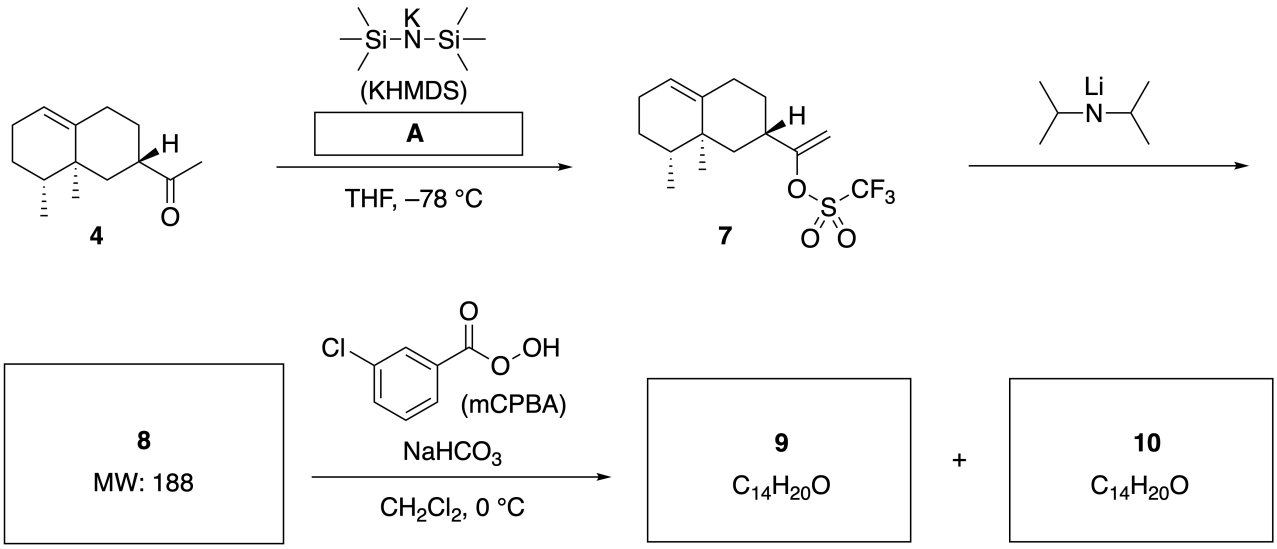
Inula linariifolia

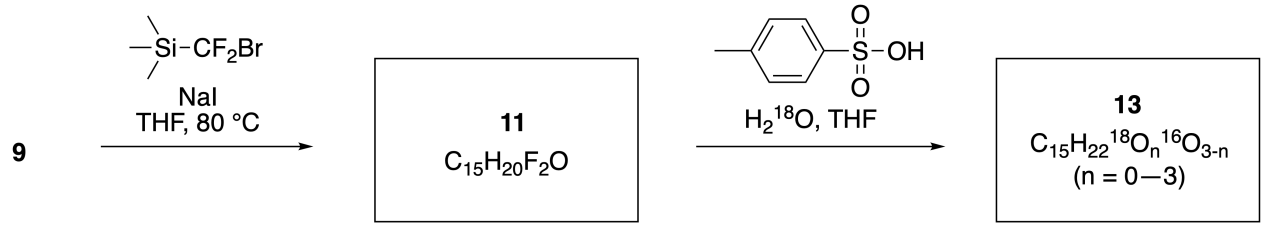


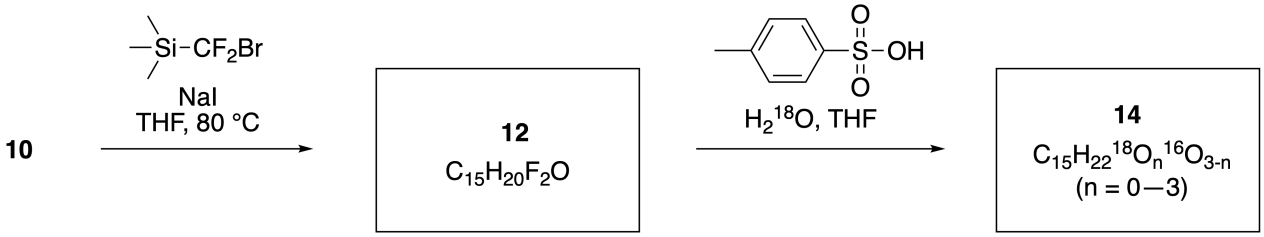
A.1 **Наведіть** структурні формули сполук **2** та **6.** У разі необхідності, чітко зазначте стереохімію. 5pt

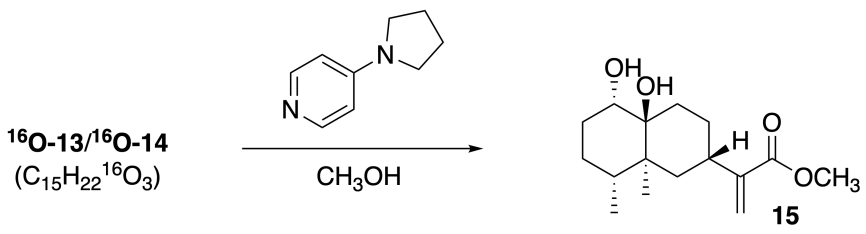
Далі кетон **4** був переведений у естер **15**. Перетворення сполуки **7** у сполуку **8** (молекулярна маса 188) відбувається зі збереженням конфігурації усіх стереоцентрів. Сполуки **9** та **10** мають по п’ять

стереоцентрів та не містять C=C подвійних зв'язків. Припустимо, що $H_2{}^{18}O$ використовується замість $H_2{}^{16}O$ для синтезу мічених ^{18}O lineariifolianones **13** та **14**, виходячи, відповідно з сполук **11** та **12**. Сполуки **13** та **14** є ^{18}O-міченими ізотопомерами. Без урахування ізотопного мічення, обидві сполуки **13** та **14** дають один продукт **15** з ідентичною стереохімією.

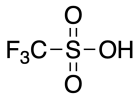


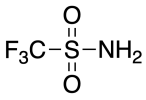


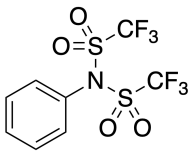


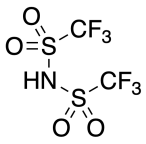


A.2 З наведених структур **оберіть** ту, що відповідає реагенту **A** 2pt

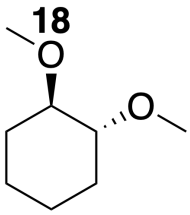
I 

II 

III 

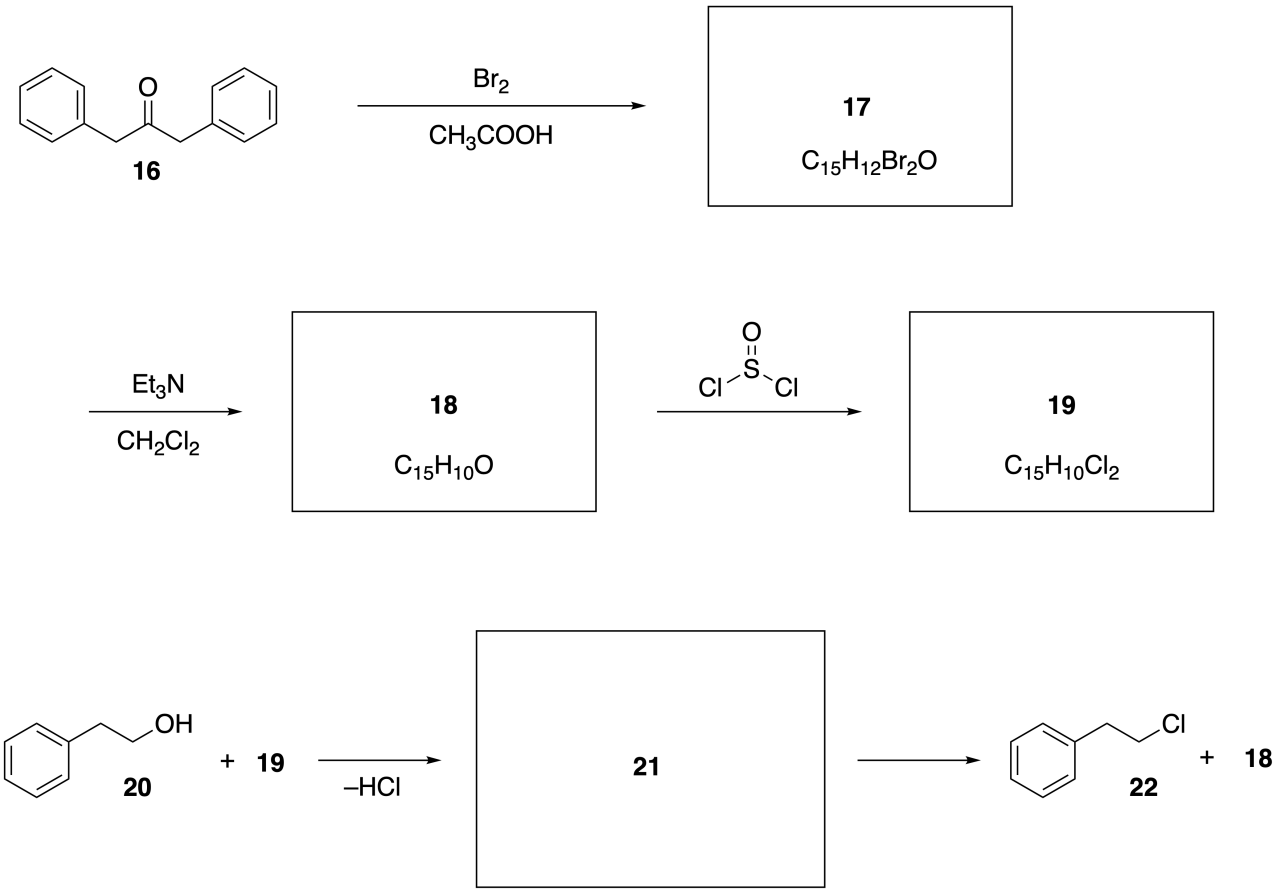
IV 

A.3 **Наведіть** структурні формули сполук **8**-**14**. У разі необхідності, чітко зазначте стереохімію. Також, **вкажіть** місця введення атомів ^{18}O у сполуки **13** та **14,** як показано на прикладі нижче. 19pt



Частина B

На схемі нижче наведено синтез сполуки **19**. Завдяки наявності небензоїдної ароматичності, **19** можна використовувати як активатор у реакціях спиртів, а сполуку **20** перетворили на сполуку **22** через утворення проміжного інтермедіату **21** іонної будови. Утворення **21** фіксувалося за допомогою ЯМР-спектроскопії, далі **21** поступово розкладався з утворенням кінцевих продуктів **18** та **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	**Наведіть** структурні формули сполук **17**–**19** та **21**. Стереохімію можна не позначати.	10pt

Гра з небензоїдною ароматичністю

Частина 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)

Частина B

B.1 (10 pt)

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

UKR-1 C-8 C
Ihor Kholomieiev

IChO
Problem 8
Cover sheet

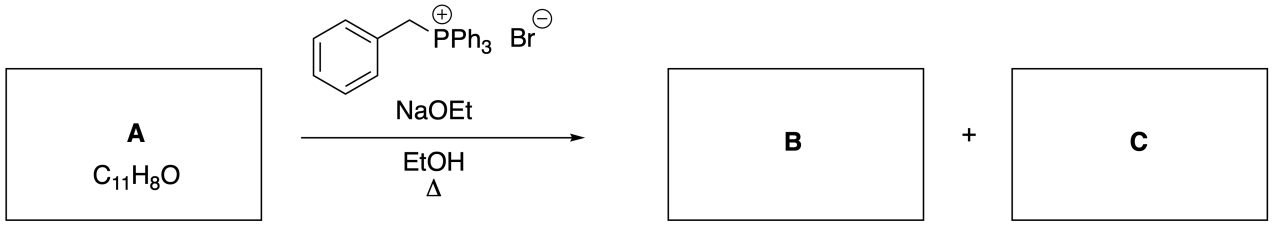
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

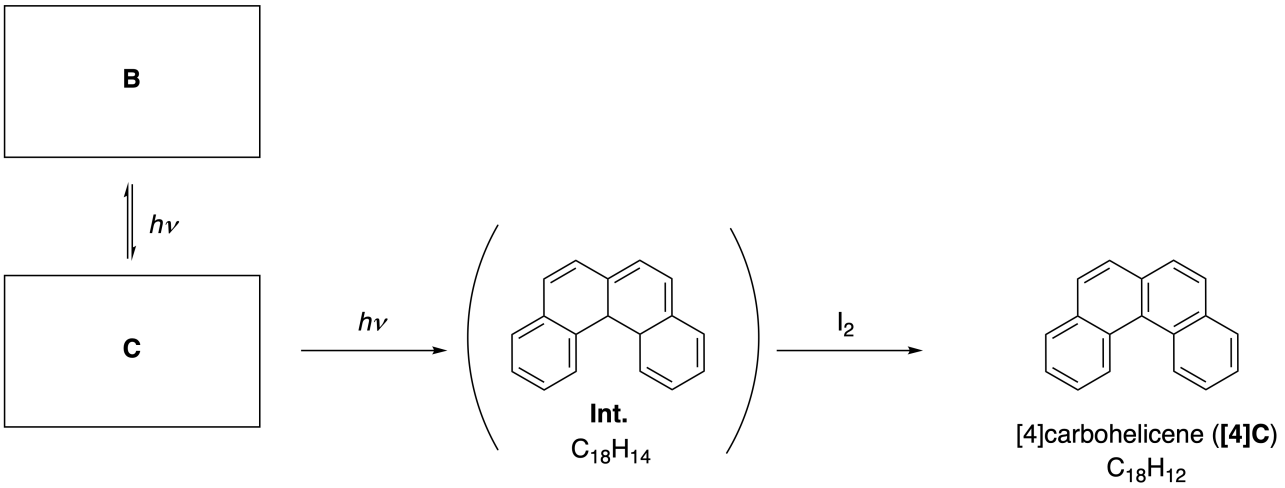
Рухливі органічні молекули та їх хіральність

11 балів						
Питання	A.1	A.2	A.3	B.1	B.2	**Сума**
Очки	9	3	7	3	4	**26**
Оцінка						

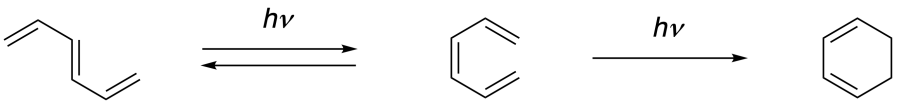
Частина A

Поліциклічні ароматичні вуглеводні, послідовно заміщені в орто-положенні, називають [n]карбогеліценами. Тут літера n відображає кількість шестичленних циклів (див. нижче). [4]Карбогеліцен **[4]C** може бути отриманий за схемою, наведеною нижче на малюнку, з використанням фотохімічного перетворення та наступного окиснення інтермедіату **Int.**





Фотохімічне перетворення відбувається аналогічно наступному прикладу:

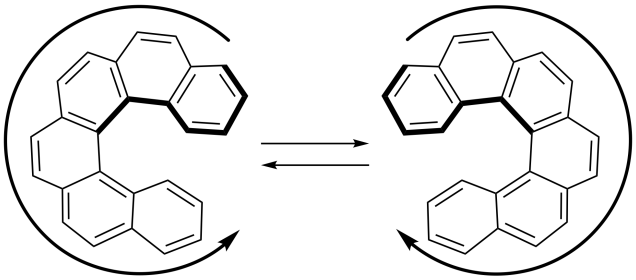


Примітка: при відповіді на питання в Задачі 8 для зображення всіх структур використовуйте одинарні та подвійні зв'язки, що чергуються. Для прикладу, дивіться структури карбогеліцену, наведені в умові. Не використовуйте кружечки для зображення супряженої π-системи.

A.1	**Намалюйте** структурні формули сполук **A-C**. Структури стереоізомерів повинні відрізнятися.	9pt

A.2	Спроби синтезувати [5]карбогеліцен зі згаданої фосфонієвої солі та відповідної вихідної сполуки призвели до отримання тільки слідових кількостей [5]карбогеліцену. Основним продуктом реакції виявилася речовина **D**, що має молярну масу на 2 Da меншу за таку для [5]карбогеліцену. Хімічні зсуви в спектрі ЯМР 1H сполуки **D** наведені нижче. **Намалюйте** структурну формулу **D**. [**D** (δ, м.ч. в CS2, кімн. темп.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]	3pt

[5]- та більшим [n]карбогеліценам притаманна спіральна хіральність, перетворення між енантіомерами за кімнатної температури є достатньо повільним. Хіральність [n]карбогеліценів позначається як (M) чи (P):



(*M*) (*P*)

[n]Карбогеліцени зі значенням n більшим ніж 4 можуть бути розділені на енантіомери за допомогою хіральної колонкової хроматографії, яка була розроблена проф. Yoshio Okamoto.

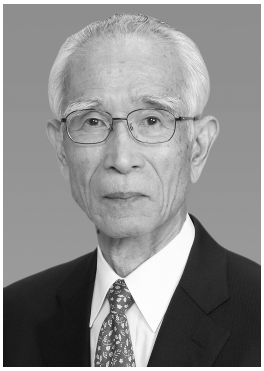


Фото люб'язно надано Japan Prize Foundation

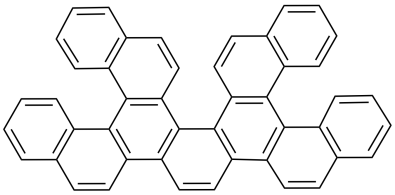
Q8-3

Ukrainian (Ukraine)

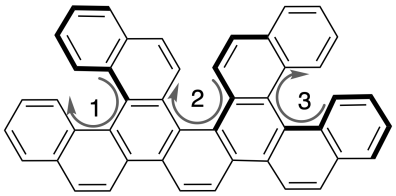
Q8-4

Ukrainian (Ukraine)

Множинні геліцени – це молекули, що містять два і більше геліценоподібних фрагментів. З точки зору їх спіральної хіральності, множинний геліцен містить декілька стереоізомерів. Наприклад, сполука **E** містить три [5]карбогеліценові фрагменти в одній молекулі. Один із її стереоізомерів, зображений нижче, позначається як (*P, P, P*).



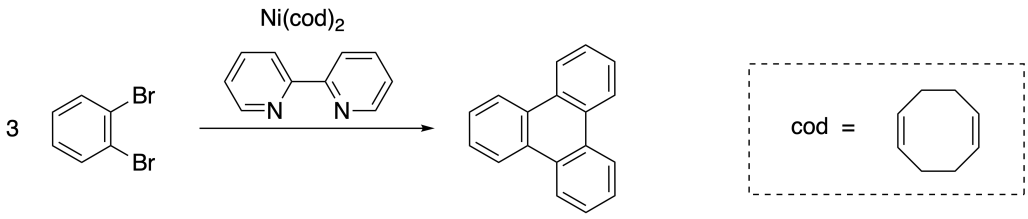
E

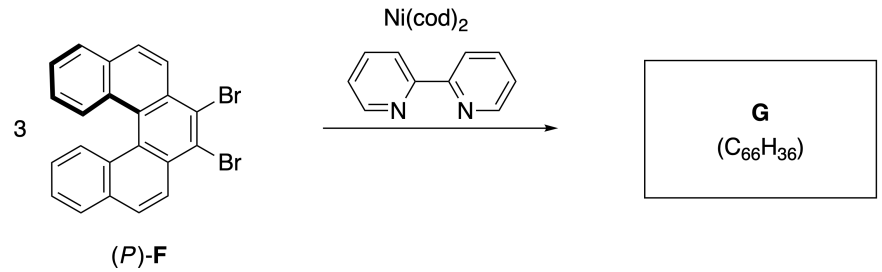


(1, 2, 3) = (*P*, *P*, *P*)

A.3 Тримеризація 1,2-дибромбензену на нікелевому каталізаторі дає трифенілен. Якщо застосувати це перетворення до енантіомеру сполуки **F**, (*P*)-**F**, можна отримати множинний геліцен **G** ($C_{66}H_{36}$). **Наведіть всі** можливі стереоізомери **G**, що утворюються в цьому процесі, без дублікатів. Прийміть, що перетворення між стереоізомерами під час реакції не відбувається. 7pt

Як зразок, один ізомер повинен бути повністю намальований з хіральністю, як на прикладі вище, з цифровими позначками фрагментів. Інші стереоізомери повинні бути перераховані з позначеннями *M* та *P*, відповідно до нумерації фрагментів. Наприклад, інші стереоізомери сполуки **E** повинні бути перераховані наступним чином: (1, 2, 3) = (*P, M, P*), (*P, M, M*), (*P, P, M*), (*M, M, M*), (*M, M, P*), (*M, P, P*), та (*M, P, M*).



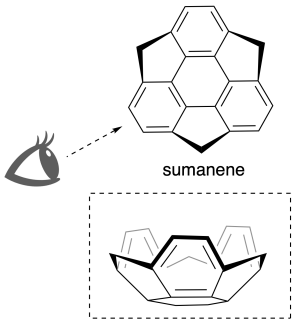


(*P*)-**F**

Частина B

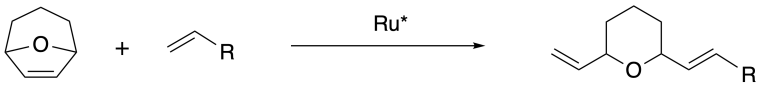
Суманен (sumanene на малюнку) – це чашеподібний вуглеводень, що вперше був описаний в Японії в 2003 році. Ім'я «суманен» походить від слова «суман» (Санскрит-Хінді), що має значення «соняшник».

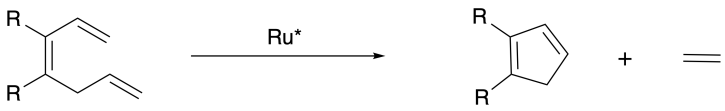
Послідовність реакцій, використаних для синтезу суманену, включає метатезис з відкриттям та замиканням циклів.

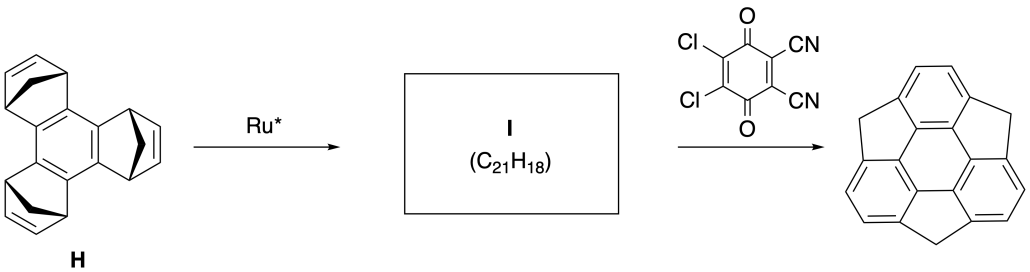




Приклади реакцій метатезису з використанням рутенієвого каталізатору (Ru*) наведені нижче.

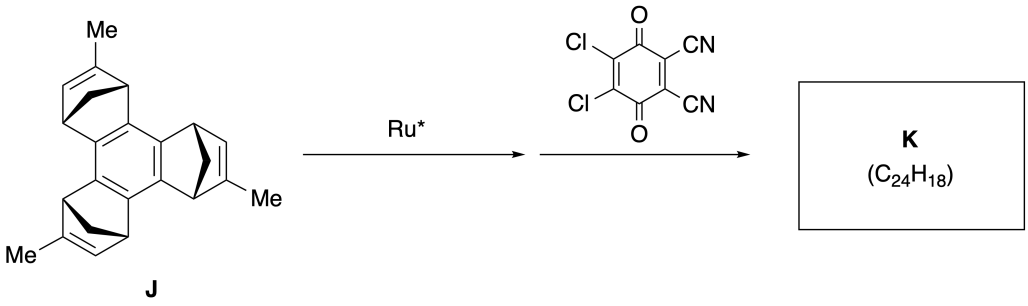






H

B.1	**<u>Намалюйте</u>** структурну формулу інтермедіату **I** (позначення стереохімії не є обов'язковим).	3pt



B.2	Виходячи з оптично активного прекурсору **J,** така ж послідовність перетворень дає оптично активну похідну суманену **K**. Під час реакції метатезису інверсія стереоцентрів в молекулі **J** не відбувається. **Намалюйте** структурну формулу сполуки **K** з позначенням стереохімії.	4pt

Рухливі органічні молекули та їх хіральність

Частина А

A.1 (9 pt)

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

A.2 (3 pt)

A.3 (7 pt)

Частина B

B.1 (3 pt)

B.2 (4 pt)

UKR-1 C-9 C
Ihor Kholomieiev

IChO
Problem 9
Cover sheet

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

Переваги та недоліки капсули

10 балів						
Питання	A.1	A.2	A.3	A.4	A.5	**Сума**
Очки	13	2	2	3	3	**23**
Оцінка						

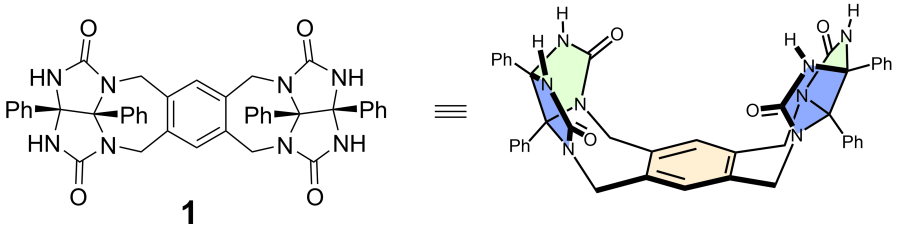
Хороші діти такого не роблять, але якщо розрізати тенісний м’яч за швом, то можна розібрати його на дві частини U-подібної форми.



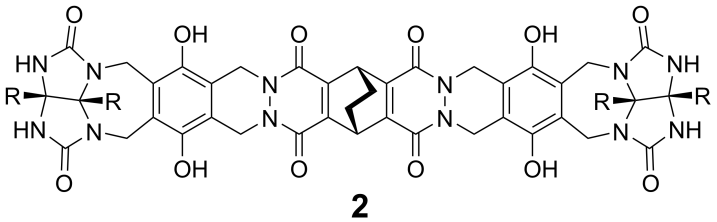
Використовуючи ідею цієї форми, було синтезовано сполуки **1** та **2**, молекули яких мають U-подібну форму різного розміру. Для порівняння з **1** також було одержано сполуку **3**; нарешті, було досліджено поведінку усіх цих сполук стосовно інкапсуляції.

Q9-2

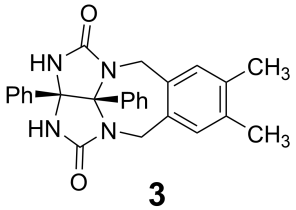
Ukrainian (Ukraine)



1

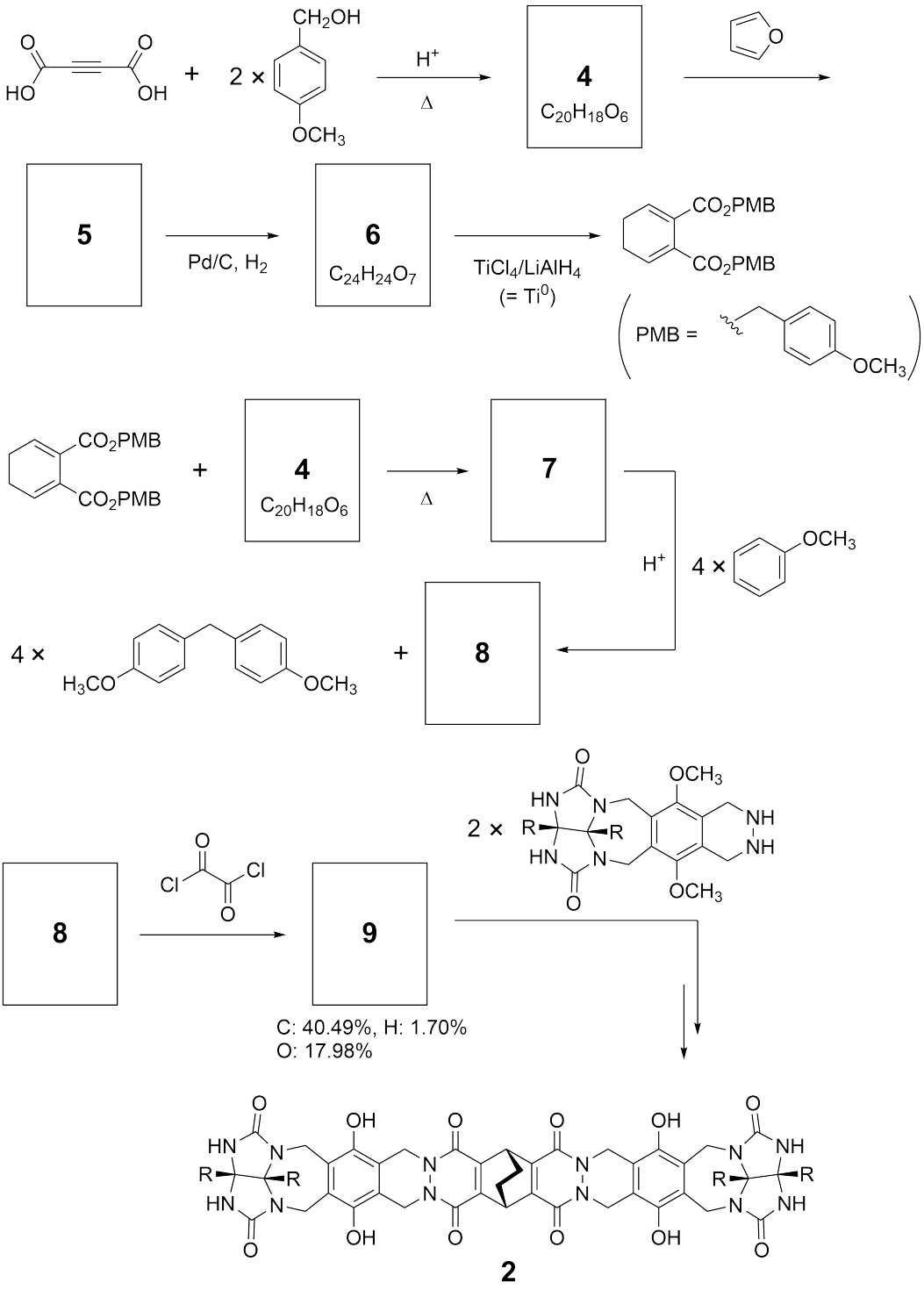


2



3

Підхід до синтезу сполуки **2** показано нижче. Елементний склад сполуки **9**: C; 40.49%, H; 1.70%, and O; 17.98% за масою.



2

A.1	**Зобразіть** структури сполук **4–9**; стереохімію можна не позначати. Для зображення п-метоксибензильного замісника, замість малювання всієї структури, зображеної на схемі вище, використовуйте позначення ”PMB”.	13pt

У мас-спектрі сполуки **1** чітко спостерігається пік іону, що відповідає димеру ($\mathbf{1}_2$), тоді як пік іону, що відповідав би димеру $\mathbf{3}_2$, у спектрі сполуки **3** не спостерігається. У спектрі ЯМР 1H розчину $\mathbf{1}_2$ всі протони NH, що походять зі сполуки **1**, спостерігалися як хімічно еквівалентні, а їх хімічний зсув суттєво відрізнявся від такого для NH протонів сполуки **3**. Ці дані вказують на те, що між залишками NH молекули **1** та деякими атомами **X** від іншої молекули **1** утворюються водневі зв'язки, що приводить до утворення димерної капсули.

A.2	**Обведіть кружечком** усі відповідні атом(и) **X** в структурі **1.**	2pt

A.3	**Наведіть** кількість водневих зв'язків у димерній капсулі ($\mathbf{1}_2$).	2pt

Димерна капсула сполуки **1** ($\mathbf{1}_2$) має внутрішній простір, у який може бути інкапсульована достатньо маленька молекула **Z**. Це явище описується наступним рівнянням:

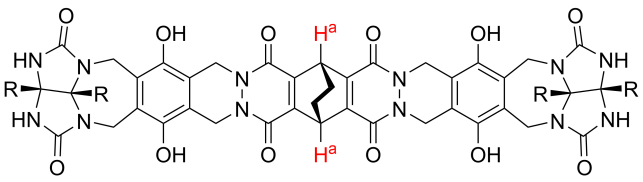
$$Z + \mathbf{1}_2 \rightarrow Z@\mathbf{1}_2 \tag{1}$$

Вираз для константи рівноваги інкапсуляції **Z** у $\mathbf{1}_2$ наведено нижче:

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

Інкапсуляцію молекули в капсулу можна спостерігати за допомогою спектроскопії ЯМР. Наприклад, $\mathbf{1}_2$ в C_6D_6 дає різні сигнали в спектрі ЯМР 1H до та після додавання CH_4.

Сполука **2** також утворює жорстку та більшу димерну капсулу ($\mathbf{2}_2$). Було записано спектри ЯМР 1H $\mathbf{2}_2$ у C_6D_6, C_6D_5F та суміші C_6D_6/C_6D_5F; усі інші умови були однаковими. Хімічні зсуви протонів H^a сполуки **2** у перелічених вище розчинах наведені в таблиці нижче; інших сигналів від протонів H^a, окрім перелічених, не спостерігалося. Вважайте, що внутрішня частина капсули завжди заповнена максимально можливою кількістю молекул розчинника, а також що кожен сигнал відповідає окремому типу заповнених капсул.



2

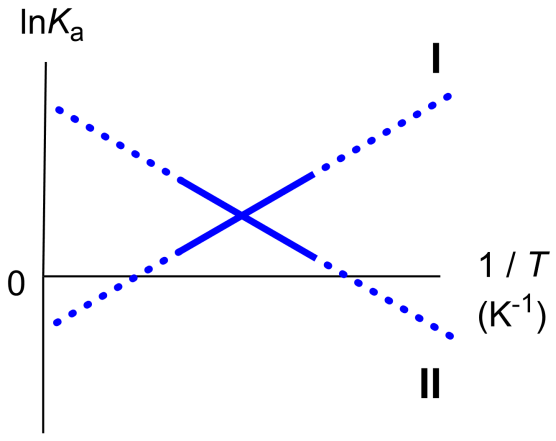
Розчинник	δ (м.ч.) протонів H^a
C_6D_6	4.60
C_6D_5F	4.71
C_6D_6 / C_6D_5F	4.60, 4.71, 4.82

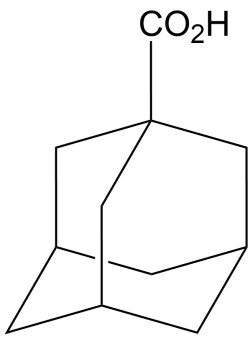
A.4 **<u>Встановіть</u>** кількість молекул C_6D_6та C_6D_5F, інкапсульованих у $\mathbf{2}_2$, що відповідають кожному з сигналів H^a. 3pt

Дослідження спектрів ЯМР 1H у розчині C_6D_6 показало, що капсула $\mathbf{2}_2$ може включати одну молекулу 1-адамантанкарбонової кислоти (AdA). Значення констант асоціації (K_a), що визначаються наведеним нижче виразом, було встановлено за різних температур. [solvent@$\mathbf{2}_2$] позначає частинки, що містять одну чи більше молекул розчинника.

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

Аналогічним чином, за допомогою спектроскопії ЯМР 1H у розчині C_6D_6 було встановлено значення K_a для CH_4 та капсули $\mathbf{1}_2$, що визначаються рівнянням (2). Графіки залежності цих двох констант асоціації від температури у вигляді ln K_a – 1/T наведено нижче.





AdA

Відомо, що молекули C_6D_6 не інкапсулюються в $\mathbf{1}_2$. Нижче зміну ентропії (ΔS), що відповідає графіку **II**, позначено як (1), а зміну ентальпії (ΔH) для цього ж графіку – як (2). Рушійну силу інкапсуляції, що відповідає графіку **II**, позначено як (3). Нарешті, графік **I** відповідає (4), а графік **II** – (5).

A.5 Для кожного з рядків (1)–(5) у наведеній нижче таблиці **оберіть** правильний варіант A або ж B. 3pt

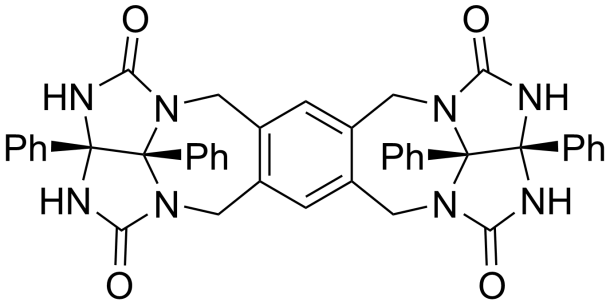
	A	B
(1)	позитивна	негативна
(2)	позитивна	негативна
(3)	ΔS	ΔH
(4)	$\mathbf{1}_2$ та CH_4	$\mathbf{2}_2$ та AdA
(5)	$\mathbf{1}_2$ та CH_4	$\mathbf{2}_2$ та AdA

Переваги та недоліки капсули

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.ч.) протонів H^a	кількість C_6D_6	кількість C_6D_5F
4.60 м.ч.		
4.71 м.ч.		
4.82 м.ч.		

A.5 (3 pt)

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

(4) : (5) :