

UKR-1 T-0 C-1

UKR-1 T-0 C
Yaroslav Sekun

Theory
General Instructions
Cover sheet

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

Theory



UKR-1 T-0 G-1

G0-1
Ukrainian (Ukraine)

Міжнародна Хімічна Олімпіада 2022, Тяньцзінь, Китай

54-та МХО 2022, Тяньцзінь, Китай

10 - 18 липня, 2022

<https://icho2022.cn/>

CHANGE CREATION FUSION



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad



TIANJIN, CHINA

Загальна інструкція

- Комплект складається з **9-ти завдань**.
- Для роботи використовуйте лише ручку та непрограмований калькулятор.
- У вас є **5 годин** для складання іспиту.
- **Починайте працювати** лише після команди **СТАРТ**.
- Всі результати вашої роботи мають бути записані у **відведених для цього полях листів відповідей** ручкою. Як чернеткою користуйтеся зворотною стороною листів відповідей. Пам'ятайте, що відповіді, записані поза межами відповідних полів, не будуть оцінюватися.
- Записуйте відповідні викладки, 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 англійська 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.
- У запитаннях, де вас просять вибрати з декількох варіантів, вкажіть свою відповідь за допомогою галочки у квадратних дужках [] перед варіантом(ами), який ви обрали. Наприклад, якщо ви хочете вибрати варіант (A) з (A), (B), (C) і (D), ви маєте зробити це наступним чином:

(A) [] (B) [] (C) [] (D)

УДАЧІ!

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-0 G-3

G0-3

Ukrainian (Ukraine)

Завдання та оцінювання

No	Назва	Максимум очків	Максимум балів
1	Швидке визначення нуклеїнової кислоти як тест на КОВІД-19	14	9
2	Хром - раніше та зараз	21	11
3	Захоплення і перетворення діоксиду Карбону	42	14
4	Нові пригоди для стародавнього Сульфуру	45	16
5	Взаємоперетворення оксидів Нітрогену	45	15
6	Активація фосфінами	36	7
7	Органічні молекули в житті	32	9
8	Дивовижний хіральний спірокаталізатор	36	10
9	Повний синтез Capitulactone	44	9
	Всього		100

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-0 G-4

G0-4

Ukrainian (Ukraine)

Фізичні сталі та рівняння

Стала Авогадро:

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Універсальна газова стала:

$$R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Стандартний тиск:

$$p^\ominus = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Атмосферний тиск:

$$p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Нуль градусів Цельсія:

$$273.15 \text{ K}$$

Стала Фарадея

$$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Стала Планка:

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$$

Маса електрона:

$$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

Швидкість світла в вакуумі:

$$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Число пі:

$$\pi = 3.141592653589793$$

Енергія фотону:

$$E = hc/\lambda$$

Рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$pV = nRT$$

1-й закон термодінаміки:

$$\Delta U = Q + W$$

Ентальпія, H:

$$H = U + pV$$

Зміна ентропії:

$$\Delta S = Q_{\text{rev}}/T$$

Вільна енергія Гіббса

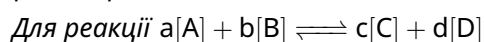
$$G = H - TS$$

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$\Delta G^\ominus = -nFE_{\text{cell}}^\ominus$$

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q$$

Коефіцієнт реакції:



$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Рівняння Нернста:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{ox}}}$$

Рівняння ізотерми Лангмюра:

$$\theta = aP/(1 + aP)$$

Рівняння Арреніуса:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

Рівняння для швидкості реакції в інтегральній формі:

Нульовий порядок:

$$[A] = [A]_0 - kt$$

Перший порядок:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

Другий порядок:

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJI, CHINA

UKR-1 T-0 G-5

G0-5

Ukrainian (Ukraine)

Період напівперетворення для реакції першого порядку:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}$$

Період напівперетворення для реакції другого порядку:

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Рівняння Бугера-Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon l C$$

Робота електричного струму:

$$W = UIt = UQ$$

Кількість електричного заряду:

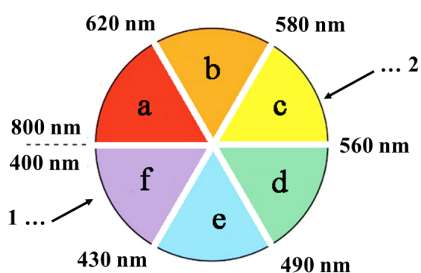
$$Q = It$$

Об'єм сфери:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

Площа поверхні сфери:

$$S = 4\pi r^2$$

Колесо кольорів

a: червоний b: оранжевий c: жовтий d: зелений e: голубий f: фіолетовий
1: Якщо речовина поглинає цей колір 2: вона має цей колір.

Рисунок 0.1

Theory



UKR-1 T-0 G-1

G0-1
English (Official)

International Chemistry Olympiad 2022 Tianjin, China

54th IChO 2022 Tianjin, China

10th July – 18th July, 2022

<https://icho2022.cn/>

CHANGE CREATION FUSION



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad



TIANJIN, CHINA

Theory



UKR-1 T-0 G-2

G0-2

English (Official)

General Instruction

- This examination has **9 problems**.
- Use only a pen and non-programmable calculator.
- You have **5 hours** to complete the exam.
- **Begin** only when the **START** command is given.
- All results must be written in the appropriate boxes with a pen on the **answer sheets**. Use the back of the exam sheets if you need scratch paper. Remember that the content of the answer boxes will be graded.
- Write relevant calculations in the appropriate boxes when necessary. Full marks will be given for correct answers only when your work is shown.
- The invigilator will announce a **30-minute** warning before the **STOP** command.
- You **must stop** working when the **STOP** command is given. Failure to stop writing will lead to the nullification of your exam.
- The official English version of this examination is available on request only for clarification.
- You are not allowed to leave your working place without permission. If you need any assistance (broken calculator, need to visit a restroom, etc.), raise hand and wait until an invigilator arrives.
- **For questions where you are asked to choose from a collection of choices, indicate your answer with a ✓ in the [] before your choice.** An example is provided below:

(Suppose you wish to choose (A) out of (A), (B), (C) and (D).)

(A) (B) (C) (D)

GOOD LUCK!

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-0 G-3

G0-3

English (Official)

Problems and Grading Information

No	Title	Total Points	% of Total
1	Rapid and Visual Nucleic Acid Testing for COVID-19	14	9
2	Chromium in Ancient and Modern Times	21	11
3	Capture and Transformation of Carbon Dioxide	42	14
4	A New Journey for Ancient Sulfur	45	16
5	Interconversion among Nitrogen Oxides	45	15
6	Enabling Phosphines	36	7
7	Organic Molecules in Life	32	9
8	Amazing Chiral Spiro Catalyst	36	10
9	Total Synthesis of Capitulactone	44	9
	Total		100

Physical Constants and Equations

Avogadro constant:	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universal gas constant:	$R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Standard pressure:	$p^\ominus = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Standard atmospheric pressure:	$p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Zero of the Celsius scale:	273.15 K
Faraday constant:	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Planck's constant:	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Mass of electron:	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Speed of light:	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
pi:	$\pi = 3.141592653589793$
Energy of a photon:	$E = hc/\lambda$
Ideal gas equation:	$pV = nRT$
The first law of thermodynamics:	$\Delta U = Q + W$
Enthalpy H:	$H = U + pV$
The change of entropy:	$\Delta S = Q_{\text{rev}}/T$
Gibbs free energy:	$G = H - TS$
	$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$
	$\Delta G^\ominus = -nFE_{\text{cell}}^\ominus$
	$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q$
Reaction quotient:	$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$
	<i>For a reaction</i> $a[\text{A}] + b[\text{B}] \rightleftharpoons c[\text{C}] + d[\text{D}]$
Nernst equation:	$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{ox}}}$
Langmuir isotherm equation:	$\theta = aP/(1 + aP)$
Arrhenius equation:	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Integrated rate law:	
Zero order:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
First order:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Second order:	$\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + kt$

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAINAN, CHINA

UKR-1 T-0 G-5

G0-5

English (Official)

Half-life time for a first order process:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Half-life time for a second order process ($A + A \rightarrow B$):

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

Lambert-Beer equation:

$$A = \epsilon l C$$

Electric work:

$$W = U I t = U Q$$

Quantity of electric charge:

$$Q = I t$$

Volume of a sphere:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

Surface area of a sphere:

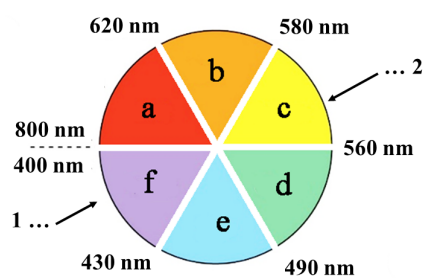
$$S = 4 \pi r^2$$

Periodic Table

1	2	13	14	15	16	17	18																														
1	2	5	6	7	8	9	10																														
H 1.008	He 4.003	B 10.81	C 12.01	N 14.01	O 16.00	F 19.00	Ne 20.18																														
3	4	11	12	13	14	15	16	17	18																												
Li 6.941	Be 9.012	Na 22.99	Mg 24.31	Al 26.98	Si 28.09	P 30.97	S 32.06	Cl 35.45	Ar 39.95																												
19	20	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
K 39.10	Ca 40.08	Rb 85.47	Sr 87.62	Y 88.91	Zr 91.22	Nb 92.91	Mo 95.95	Tc -	Ru 101.1	Rh 102.9	Pd 106.4	Ag 107.9	Cd 112.4	In 114.8	Sn 118.7	Sb 121.8	Te 127.6	I 126.9	Xe 131.3	Cs 132.9	Ba 137.3	La 138.9	Ce 140.1	Pr 140.9	Nd 144.2	Pm -	Sm 150.4	Eu 152.0	Gd 157.3	Tb 158.9	Dy 162.5	Ho 164.9	Er 167.3	Tm 168.9	Yb 173.0	Lu 175.0	
87	88	89-103	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120			
Fr -	Ra -	Ac -	Th 232.0	Pa 231.0	U 238.0	Np -	Pu -	Au 196.96657	Hg 200.59	Tl 204.38	Pb 207.2	Bi 208.98	Po -	At -	Rn -	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136	137	138	139	140



The Color Wheel



a: red b: orange c: yellow d: green e: blue f: violet
1: If a substance absorbs here 2: it appears as this color.

Figure 0.1

UKR-1 T-1 C-1

UKR-1 T-1 C
Yaroslav Sekun

Theory
Rapid and Visual Nucleic Acid
Testing for COVID-19

Cover sheet

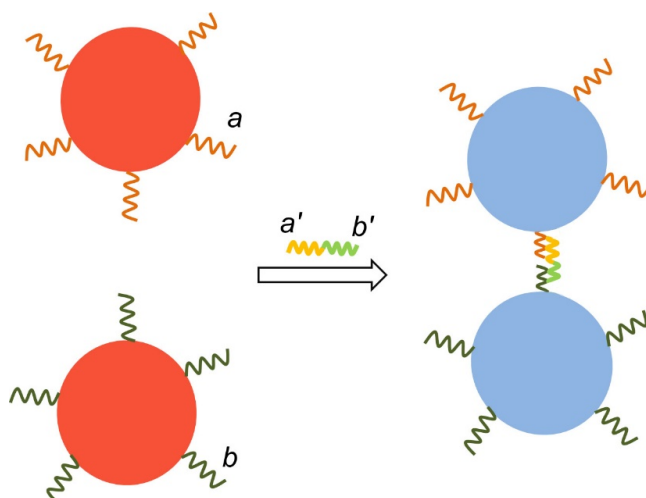
Please return this cover sheet together with all the related question sheets.

Швидке визначення нуклеїнової кислоти як тест на КОВІД-19

9 балів						
Питання	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	Всього
Максимум очків	1	1	4	4	4	14
Оцінка						

Сьогодні є нагальна потреба у швидких і простих методах раннього визначення КОВІД-19. Одним із перспективних способів є визначення за допомогою наночастинок золота. Наночастинки золота широко застосовні як візуальний індикатор результатів тестів завдяки їхньому високому молярному коефіцієнту екстинкції (молярного поглинання). Колір, в який забарвлені наночастинки золота, тісно пов'язаний з розміром та дисперсністю частинок. В цілому, чим більший розмір наночастинок, тим червоніший колір спостерігається. А після їхньої агрегації колір змінюється з червоного на синій.

Коли поверхня золота модифікується двома типами одноланцюгового фрагменту нуклеїнової кислоти, a та b , наночастинки золота агрегують (як показано нижче) у присутності цільової нуклеїнової кислоти ($a' b'$), що веде до зміни кольору розчину з червоного до синього, протягом кількох хвилин. Цей принцип дозволяє визначити цільові нуклеїнові кислоти коронавірусу в зразку.



Дисперговані наночастинки (червоні)

Агреговані наночастинки (блакитні)

1.1 **Вкажіть** область спектрального поглинання дисперсних наночастинок золота відповідною літерою (a-f на **Рисунку 0.1** у **Загальних Інструкціях**) 1.0 pt

1.2 **Зазначте** зміну довжини хвилі поглинання в спектрі наночастинок золота після їх агрегації (перехід від дисперсних до агрегованих наночастинок) 1.0 pt
 (а) збільшується
 (б) зменшується
 (в) така сама

Наночастинки золота складені з атомів золота, щільно упакованих як у кристалі золота (густина $\rho = 19.3 \text{ g cm}^{-3}$).

1.3 Обчисліть, скільки атомів золота (***N***) входить до складу сферичної наночастинок золота **діаметром 30.0 нм** 4.0 pt

Синтез наночастинок золота спирається на окисно-відновну реакцію між тетрахлороауратною кислотою ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M_W = 394$) та відновником (як-от натрій цитрат). 5.2 мг $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ було повністю перетворено на сферичні наночастинок золота однакового розміру діаметром **30.0 нм** в розчині об'ємом **100.0 мл**. Поглинання утвореного червоного розчину, виміряне УФ-спектрометром при **530 нм**, склало **0.800**.

1.4 **Обчисліть** молярний коефіцієнт екстинкції (молярне поглинання) ϵ утвореного розчину при **530 нм** на моль наночастинок золота. Оптична довжина кювети складає **1 см**. Якщо вам не вдалося обчислити кількість атомів золота (***N***) в **пункті 1.3**, прийміть $N = 1.00 \times 10^5$. 4.0 pt

Для колориметричного визначення цільової нуклеїнової кислоти було застосовано стандартний метод додатків. Мазок із горла поділили на дві частини. Після додавання необхідних компонентів розчину та води (як зазначено нижче) для обох отриманих розчинів окремо виміряли поглинання при **600 нм**.

№	Об'єм зразка мазку із горла (mL)	Об'єм розчину наночастинок золота з фрагментами нуклеїнової кислоти (mL)	Об'єм стандартного розчину $2.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ (мікрограм/мл) цільової нуклеїнової кислоти (mL)	Об'єм води (mL)	Оптична густина
1	0.10	0.80	0.00	0.10	0.400
2	0.10	0.80	0.10	0.00	0.900

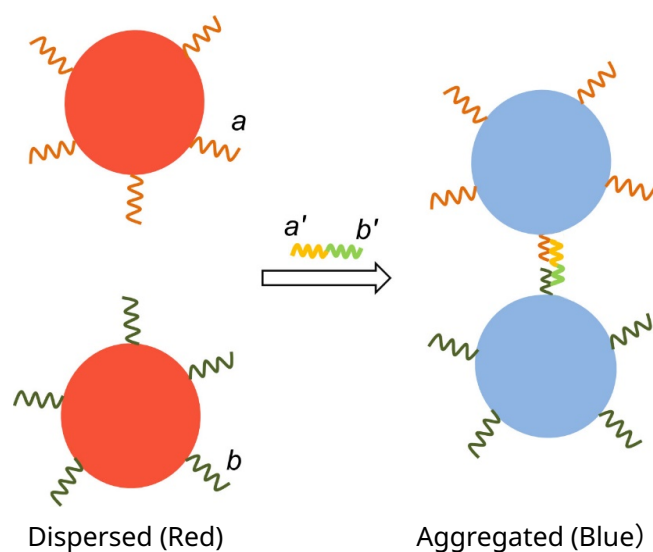
1.5 **Обчисліть** концентрацію нуклеїнової кислоти вірусу (***Cx***) у вихідному зразку мазка із горла. 4.0 pt

Rapid and Visual Nucleic Acid Testing for COVID-19

9% of the total						
Question	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	Total
Points	1	1	4	4	4	14
Score						

Fast and simple methods for early detection of COVID-19 are urgently needed. Gold nanoparticles-aided detection is one of the promising methods. Gold nanoparticles are widely used as a visible readout for test strips due to their high molar extinction coefficients (molar absorptivity). The color appearance of gold nanoparticles is closely associated with their sizes and dispersity. Generally, the larger the gold nanoparticles, the more reddish the color is. Once the nanoparticles are aggregated, the color shifts from red to blue.

When the surface of gold nanoparticles is modified with two kinds of single-stranded nucleic acid fragments a and b , the gold nanoparticles would aggregate in the presence of the target nucleic acid (a' b'), causing the color change of the solution from red to blue in several minutes (as indicated below). Based on this principle, the target nucleic acids collected from the coronavirus in a sample can be detected.



- 1.1** **Indicate** the absorption band region of the dispersed gold nanoparticles with an appropriate letter (a-f in the color wheel of **Figure 0.1** in **General Instructions**) 1.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-1 Q-2

Q1-2

English (Official)

- 1.2** **Indicate** the change in the absorption spectrum of the gold nanoparticles once they are aggregated. Compared to the absorption wavelength of the dispersed gold nanoparticles, the wavelength of the aggregated nanoparticles
- (a) becomes longer
 - (b) becomes shorter
 - (c) does not change
- 1.0 pt

Gold nanoparticles are composed of gold atoms that are closely packed as solid gold (density $\rho = 19.3 \text{ g cm}^{-3}$).

- 1.3** **Calculate** how many gold atoms (N) are there in a spherical gold nanoparticle with a **diameter** of 30.0 nm. 4.0 pt

The synthesis of gold nanoparticles depends on the redox reaction between hydrogen tetrachloroaurate(III) ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $M_W = 394$) and reducing substances (such as sodium citrate). 5.2 mg of $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ was completely converted into uniform spherical gold nanoparticles with a diameter of 30.0 nm in a 100.0 mL reaction solution. The absorbance of the resulting red solution was 0.800 measured at 530 nm by a UV-Vis spectrometer.

- 1.4** **Calculate** the molar extinction coefficient (molar absorptivity) of the resulting gold nanoparticles solution at 530 nm per mol of gold nanoparticles. The optical path of the cuvette used is 1 cm. If you failed to get the number of gold atoms (N) in **1.3**, use $N = 1.00 \times 10^5$. 4.0 pt

The standard addition method was used for colorimetric detection of the target nucleic acid. The original throat swab sample was collected and divided equally into two portions. After addition of the probe solutions and water (as indicated below), the absorbance of the two resulting solutions was measured at 600 nm separately.

No.	Volume of throat swab sample (mL)	Volume of solution of gold nanoparticles modified with nucleic acid fragments (mL)	Volume of standard solution containing $2.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ target nucleic acid (mL)	Volume of water (mL)	Absorbance
1	0.10	0.80	0.00	0.10	0.400
2	0.10	0.80	0.10	0.00	0.900

- 1.5** **Calculate** the concentration of the viral nucleic acids in the original throat swab sample. 4.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-1 A-1

A1-1

Ukrainian (Ukraine)

Швидке визначення нуклеїнової кислоти як тест на КОВІД-19

9 балів						
Питання	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	Всього
Максимум очків	1	1	4	4	4	14
Оцінка						

1.1 (1.0 pt)

(a) (b) (c) (d) (e) (f)

1.2 (1.0 pt)

(a) (b) (c)

1.3 (4.0 pt)

$N =$ _____

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-1 A-2

A1-2

Ukrainian (Ukraine)

1.4 (4.0 pt)

$\varepsilon =$ _____ $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$

1.5 (4.0 pt)

$C_X =$ _____ $\mu\text{g mL}^{-1}$ (мікрограм/мл)

UKR-1 T-2 C-1

UKR-1 T-2 C
Yaroslav Sekun

Theory
Chromium in Ancient and Modern
Times
Cover sheet

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

Хром - раніше та зараз

11 балів										
Питання	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	Всього
Максимум очків	2	1	6	1	2	1	1	5	2	21
Оцінка										



(фотографія взята з сайту музею палацу Гугун)

Чорна глазурована порцеляна —це особлива китайська порцеляна, яка була популярна за часів династій Тан і Сун (приблизно 1000 років тому). Кераміка містила оксиди заліза як основний забарвлюючий пігмент, який змішували з іншими оксидами перехідних металів для отримання інших кольорів, наприклад каштанового, темно-коричневого або чорного. І зараз чорна глазурована порцеляна все ще популярна в Китаї.

Типова чорна глазур складається з залізовмісних оксидів зі структурою шпінелі, загальної формули AB_2O_4 , будова якої складається з кубічної щільної упаковки іонів O^{2-} , у якій катіони **A** займають одну восьму тетраедричних вакансій, а катіони **B** займають половину октаедричних вакансій, як показано на Рисунку 2.1(a) для елементарної комірки шпінелі.

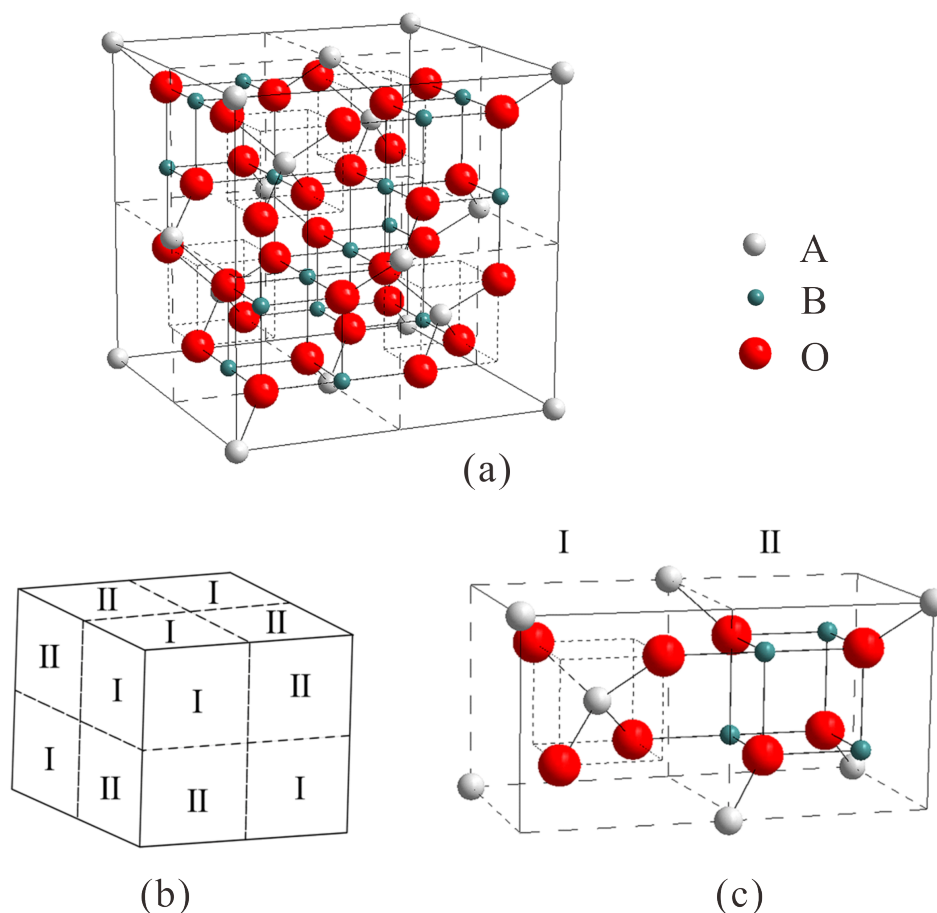


Рисунок 2.1 Зображення структури шпінелі

Кубічну елементарну комірку шпінелі можна розділити на 8 кубічних субодиноць (пунктирні лінії позначають внутрішні края субодиноць). 4 субодиноць належать до типу I, а інші 4 субодиноць – до типу II (Рисунок 2.1(b)). Склад суміжних субодиноць типу I та типу II показано на Рисунку 2.1(c).

2.1 Скільки катіонів типу **A** та **B** містить елементарна комірка?

2.0 pt

Чорна керамічна глазур зі структурою шпінелі може бути отримана шляхом спікання оксидів Fe_2O_3 та Cr_2O_3 , взятих у відповідних пропорціях у відновлювальній атмосфері (**реакція (I)**). Коли Fe_2O_3 та Cr_2O_3 взаємодіють у масовому співвідношенні 63.6 : 36.4, вони повністю перетворюються на чисту стехіометричну сполуку зі структурою шпінелі, в якій в тетраедричних позиціях **A** знаходяться лише катіони заліза.

Theory



UKR-1 T-2 Q-3

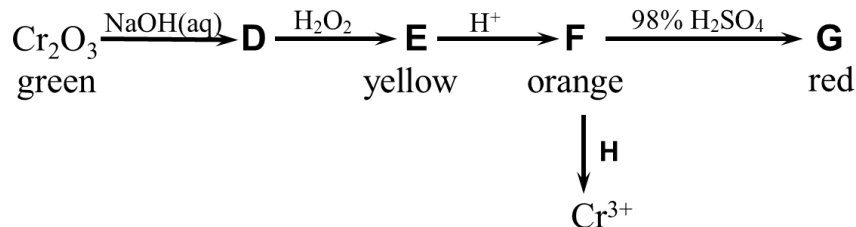
Q2-3

Ukrainian (Ukraine)

2.2 Запишіть, який елемент відновлюється в реакції **(I)** 1.0 pt

2.3 Розрахуйте кількість іонів Fe^{3+} та Cr^{3+} , які розташовані в позиціях **B** в елементарній комірці. 6.0 pt

Крім легування чорної керамічної глазурі, хромовмісні пігменти використовуються в живопису та поліграфії завдяки яскравим кольорам, що притаманні сполукам хрому в різних ступенях окиснення: +2, +3, +6. Пігмент хромовий зелений (Cr_2O_3) можна перетворити в інші сполуки (**D-G**) за наступною схемою, де **E**, **F**, **G** мають жовтий, оранжевий і червоний колір, відповідно.



2.4 Запишіть хімічну формулу сполуки **E**. 1.0 pt

2.5 Запишіть рівняння реакції перетворення **F** \rightarrow **G**. 2.0 pt

2.6 Виберіть реагент, зашифрований на схемі літерою **H**. 1.0 pt

- (A) FeSO_4
- (B) FeCl_3
- (C) ZnSO_4
- (D) CuSO_4



Змінна валентність хрому важлива не тільки для виробництва пігментів, але також є корисною для каталізу. Наприклад, типовий каталізатор Phillips для полімеризації етилену складається з частинок оксиду хрому, нанесених на пористий матеріал-підкладку, такий як аморфний кремнезем. Тетракоординована форма **Cr(VI)** є основою прекаталізатора (**1**), який швидко відновлюється до шестикоординованої форми **Cr(II)** (**2**) етиленом на початку реакції. Форма **2** в подальшому і є каталізатором полімеризації етилену.

2.7 Реакція **1** з етиленом може бути відслідкована за допомогою UV-vis спектроскопії. Форма **1** поглинає світло при 21500 cm^{-1} , а форма **2** - при 16700 cm^{-1} видимого діапазону. Оберіть правильну комбінацію кольорів форм **1** та **2**. 1.0 pt

- (A) оранжевий та білий, відповідно
- (B) оранжевий та блакитний, відповідно
- (C) блакитний та оранжевий, відповідно
- (D) блакитний та білий, відповідно

2.8 Іон **Cr(II)** у формі **2** знаходиться в правильному октаедричному полі з енергією розщеплення Δ_o 16000 cm^{-1} . Намалюйте заповнення d-елекtrонами орбіталей в іоні **Cr(II)** в формі **2**. Розрахуйте енергію стабілізації кристалічним полем (CFSE) для іона **Cr(II)** в формі **2**. (Увага: вважайте, що енергія спарування електронів P для **Cr(II)** в формі **2** дорівнює 23500 cm^{-1}) 5.0 pt

2.9 Координаційні сполуки є парамагнітними, якщо вони містять неспарені електрони. Відповідний магнітний момент (μ) може бути розрахований за наступною формулою $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$, де n - кількість неспарених електронів. Розрахуйте магнітний момент для **Cr(II)** в формі **2** в одиницях μ_B . 2.0 pt



Chromium in Ancient and Modern Times

11% of the total										
Question	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	Total
Points	2	1	6	1	2	1	1	5	2	21
Score										



(The photo is from the website of Palace Museum)

Black glazed porcelain is a special Chinese porcelain and was popular in the Tang and Song dynasties (ca. 1000 years ago). The ceramic ware contained iron oxides as the main color rendering agent, which was mixed with other transition metal oxides to exhibit different color appearance such as auburn, dark brown or black. Currently, the black glazed porcelain is still popular in China.



The typical black glaze is composed of Fe-containing oxides with a spinel structure. Spinel oxides have the general formula AB_2O_4 and the structure consists of a cubic close packing array of O^{2-} ions in which the **A** cations occupy one-eighth of the tetrahedral vacancies and the **B** cations occupy half of the octahedral vacancies, as shown in **Figure 2.1(a)** for a unit cell.

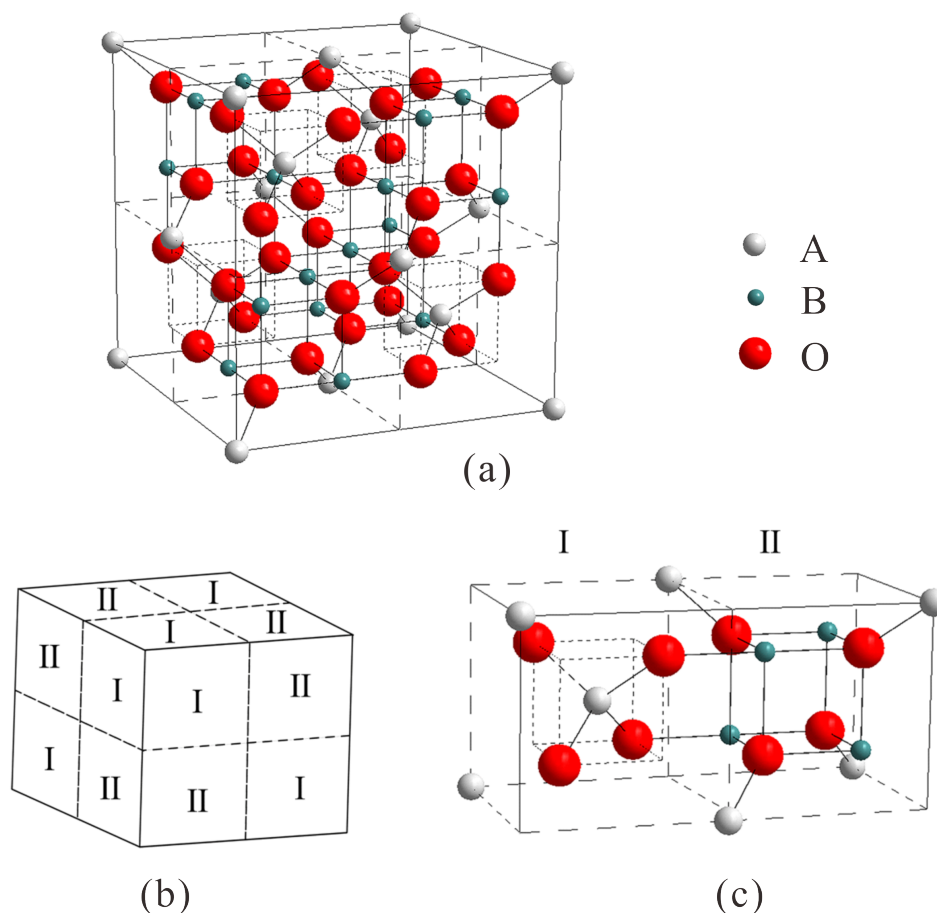


Figure 2.1 Illustration of spinel structure

The cubic unit cell of a spinel structure can be divided into 8 cubic subunits, and the dashed lines represent the internal edges of the subunits. 4 of the subunits belong to type I, and the other 4 subunits are type II (**Figure 2.1(b)**). The details of adjacent subunits of type I and type II are shown in **Figure 2.1(c)**.

2.1 How many cations of type **A** and **B** are there in a unit cell?

2.0 pt

The black ceramic glaze with spinel structure can be produced by roasting Fe_2O_3 and Cr_2O_3 in a certain proportion in a reducing atmosphere (**reaction (I)**). When Fe_2O_3 and Cr_2O_3 are reacted with the mass ratio of 63.6 : 36.4, they completely transform into a pure stoichiometric compound. The product has a spinel structure, in which the tetrahedral **A** sites are occupied by iron cations only.

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-2 Q-3

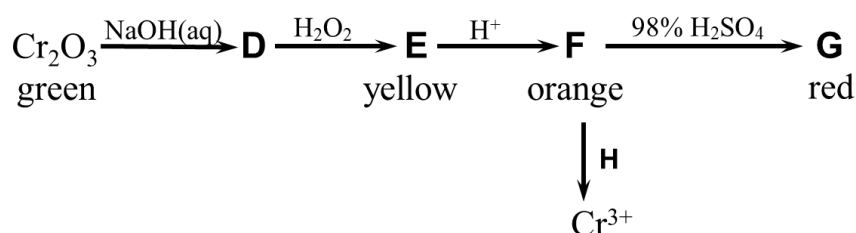
Q2-3

English (Official)

2.2 In **reaction (I)**, **which element** is reduced? 1.0 pt

2.3 **Calculate** the numbers of Fe^{3+} and Cr^{3+} in the **B** sites of one unit cell. 6.0 pt

Besides doping in black ceramic glaze, chromium-containing pigments are used in painting and printing due to the abundant color originating from chromium with different oxidation states, such as +2, +3 and +6. The pigment, chrome green (Cr_2O_3) can be converted into a series of other compounds (**D-G**) in the following process, where **E**, **F**, **G** are yellow, orange and red respectively.



2.4 **Write** the chemical formula of **E**. 1.0 pt

2.5 **Write** the reaction equation of **F** \rightarrow **G**. 2.0 pt

2.6 **Choose** the agent which could be **H**. 1.0 pt

(A) FeSO_4
 (B) FeCl_3
 (C) ZnSO_4
 (D) CuSO_4



The variable valence of chromium is not only important for the production of pigments, but also useful for catalysis. For example, a typical Phillips catalyst for the polymerization of ethylene consists of chromium oxide species grafted onto a porous support material such as amorphous silica. The tetra-coordinated Cr(VI) specie is the core in the pre-catalyst (**1**), which is proposed to be reduced quickly into a six-coordinated Cr(II) specie (**2**) by the ethylene molecules at the beginning. **2** is proposed to further catalyze polymerization of ethylene molecules.

- 2.7** The reaction of **1** with ethylene can be traced by UV-vis spectra, which show the light absorption of **1** at 21500 cm^{-1} and the light absorption of **2** at 16700 cm^{-1} in the visible region, respectively. **Choose** the appropriate combination of colors of **1** and **2**. 1.0 pt
- (A) orange and white, respectively
(B) orange and blue, respectively
(C) blue and orange, respectively
(D) blue and white, respectively

- 2.8** Assuming that the Cr(II) ion in **2** is located in a regular octahedral crystal field with a splitting energy Δ_o of 16000 cm^{-1} , **draw** the configurations of d electrons of the Cr(II) ion in **2**, and **calculate** the crystal field stabilization energy (CFSE) for the Cr(II) ion in **2**. (Note: The pairing energy P for Cr(II) in **2** is 23500 cm^{-1}) 5.0 pt

- 2.9** Coordination compounds/ions exhibit paramagnetism when containing unpaired electrons, and the corresponding magnetic moment (μ) of transition metal cations is calculated by the function $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$ where n is the number of unpaired electrons. **Calculate** the magnetic moment in term of μ_B for the Cr(II) ion in **2**. 2.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJIEN, CHINA

UKR-1 T-2 A-1

A2-1

Ukrainian (Ukraine)

Хром - раніше та зараз

11 балів										
Питання	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	Всього
Максимум очків	2	1	6	1	2	1	1	5	2	21
Оцінка										

2.1 (2.0 pt)

A: _____ B: _____

2.2 (1.0 pt)

2.3 (6.0 pt)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-2 A-2

A2-2

Ukrainian (Ukraine)

2.4 (1.0 pt)

2.5 (2.0 pt)

2.6 (1.0 pt)

(A) (B) (C) (D)

2.7 (1.0 pt)

(A) (B) (C) (D)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIYUAN, CHINA

UKR-1 T-2 A-3

A2-3

Ukrainian (Ukraine)

2.8 (5.0 pt)

CFSE = _____ cm^{-1}

2.9 (2.0 pt)

$\mu = \text{_____} \mu_{\text{B}}$

UKR-1 T-3 C-1

UKR-1 T-3 C
Yaroslav Sekun

Theory
Capture and Transformation of
Carbon Dioxide
Cover sheet

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

Захоплення і перетворення діоксиду Карбону

14 балів													
Питання	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	Всього
Максимум очків	2	5	2	3	2	8	2	2	5	7	2	2	42
Оцінка													

Зміна клімату – один з найбільш критичних глобальних викликів сучасного світу. Визнано, що збільшення концентрації CO₂ в атмосфері є основною рушійною силою глобального потепління. Дослідження захоплення і перетворення CO₂ привертає значну увагу.

Перспективною є технологія прямого захоплення з повітря (DAC, Direct air capture), направлена на вилучення CO₂ безпосередньо з оточуючого повітря. Звичайний метод DAC полягає у "вологодому очищенні" розчинами гідроксидів лужних металів (звичайно, NaOH), де CO₂ з повітря поглинається до **pH ≈ 10 (етап 1)**. Витрачений поглинач регенерується шляхом додавання в систему певної кількості гідроксиду кальцію (**етап 2**). Білий осад **A**, одержаний на **етапі 2**, розкладається при **700 °C**, при цьому виділяється CO₂ і утворюється інша біла речовина **B (етап 3)**. Нарешті, гідроксид кальцію можна регенерувати шляхом гідратації **B**. Цей процес потребує значної кількості енергії.

(H₂CO₃ : $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$)

3.1	Напишіть формули A і B , відповідно.	2.0 pt
------------	---	--------

3.2	Напишіть збалансовані рівняння усіх можливих реакцій на етапах 1-3 . Як поглинач використовується розчин NaOH	5.0 pt
------------	---	--------

Нещодавно було розроблено електрохімічний процес для регенерації лужного розчину для процесу вологодому очищення для застосування в DAC, при цьому може бути виділений чистий CO₂, який придатний для зберігання або використання. Такий процес базується на застосування електрохімічної системи здатної до регенерації H₂ (HRES), як показано на **Рисунку 3.1**.

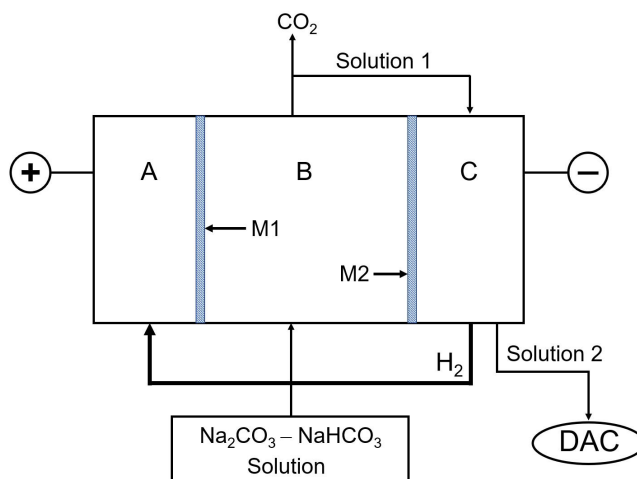


Рисунок 3.1 Схематичне зображення експериментальної установки

Електрохімічна комірка містить три відділення: анодне відділення (A), відділення підкислення (B), і катодне відділення (C). Вони розділені іон-селективними проникними мембранами M1 і M2. Протягом роботи протони, які утворюються при окисненні H_2 на аноді, переносяться в відділення підкислення, в яку поступає використаний розчин (Na_2CO_3 - $NaHCO_3$), що надходить з ділянки, де він контактує з повітрям. Зниження рН розчину веде до перетворення карбонату на гідрокарбонат (**реакція 1**) і гідрокарбонату на карбонатну кислоту (**реакція 2**). Коли розчин насичується розчинним CO_2 (розчинність: $0,033$ моль/л), подальше зниження рН веде до вивільнення газуватого CO_2 (**реакція 3**). H_2 , який утворено на катоді, подається на анод і розчин з катодного відділення може бути повторно використаний як поглинач в процесі DAC.

3.3 Запишіть електродні реакції на аноді (A) і катоді (C), відповідно. 2.0 pt

3.4 Запишіть збалансовані рівняння реакцій 1–3 в відділенні підкислення (B). 3.0 pt

3.5 Відмітьте всі правильні твердження стосовно руху катіонів протягом роботи системи. 2.0 pt

(a) іони H^+ проникають крізь M1 від A до B.
 (b) іони H^+ проникають крізь M2 від B до C.
 (c) іони Na^+ проникають крізь M1 від B до A.
 (d) іони Na^+ проникають крізь M2 від B до C.
 (e) як іони H^+ , так і Na^+ можуть проникати крізь M1 та M2.

Комірка працює в стаціонарному режимі, коли струм, який проходить крізь неї, становить 2.00 А і швидкість подавання розчину з концентраціями 0.050 mol L⁻¹ Na_2CO_3 та 0.10 mol L⁻¹ $NaHCO_3$ в область B становить **10.0** мл/хв. В стаціонарному стані рН в анодному відділенні підтримується на рівні 1.

3.6 Розрахуйте швидкість утворення газоподібного CO_2 (в ммоль/хв). 8.0 pt

Theory

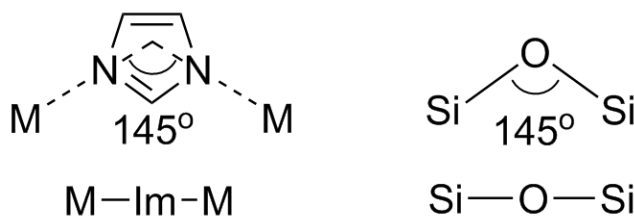


UKR-1 T-3 Q-3

Q3-3

Ukrainian (Ukraine)

Цеолітні імідазолатні каркаси (ZIFs), підклас метал-органічних каркасів (MOFs), є перспективними матеріалами для захоплення та утилізації CO_2 . Структури ZIF нагадують цеоліти. Вони утворюють 3D сітки, що містять іони металів з тетрагональним координаційним оточенням (наприклад, Zn^{2+} , Co^{2+}), які зв'язані містками імідазолату (Im^-) або його похідних. Аніон імідазолату – супряжена основа імідазолу (HIm) – зв'язує катіони металу (M) через два атоми N. Завдяки тому факту, що кут M-Im-M подібний до кута Si-O-Si (145°), який переважно зустрічається в цеолітах (як показано нижче), було синтезовано велику кількість сполук класу ZIF, які мають тетраедричну топологію цеолітного типу.



ZIF-8 є одним з представників сполук класу ZIF, який має сітку структурного типу содаліту (**SOD**), як показано на **Рисунку 3.2**. ZIF-8 вперше було синтезовано китайським вченим Хіао-Мінг Ченом з співавторами (вони назвали його MAF-4) шляхом взаємодії Zn^{2+} з 2-метилімідазолом ($\text{CH}_3(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)$, HmIm). Ця сполука кристалізується в кубічній сингонії з параметром комірки $a = 1,632 \text{ нм}$ для фази, що не містить сольватних молекул, і має ефективний діаметр пор (показано на **Рисунку 3.2d** всередині як уявна сфера) 1.16 нм.

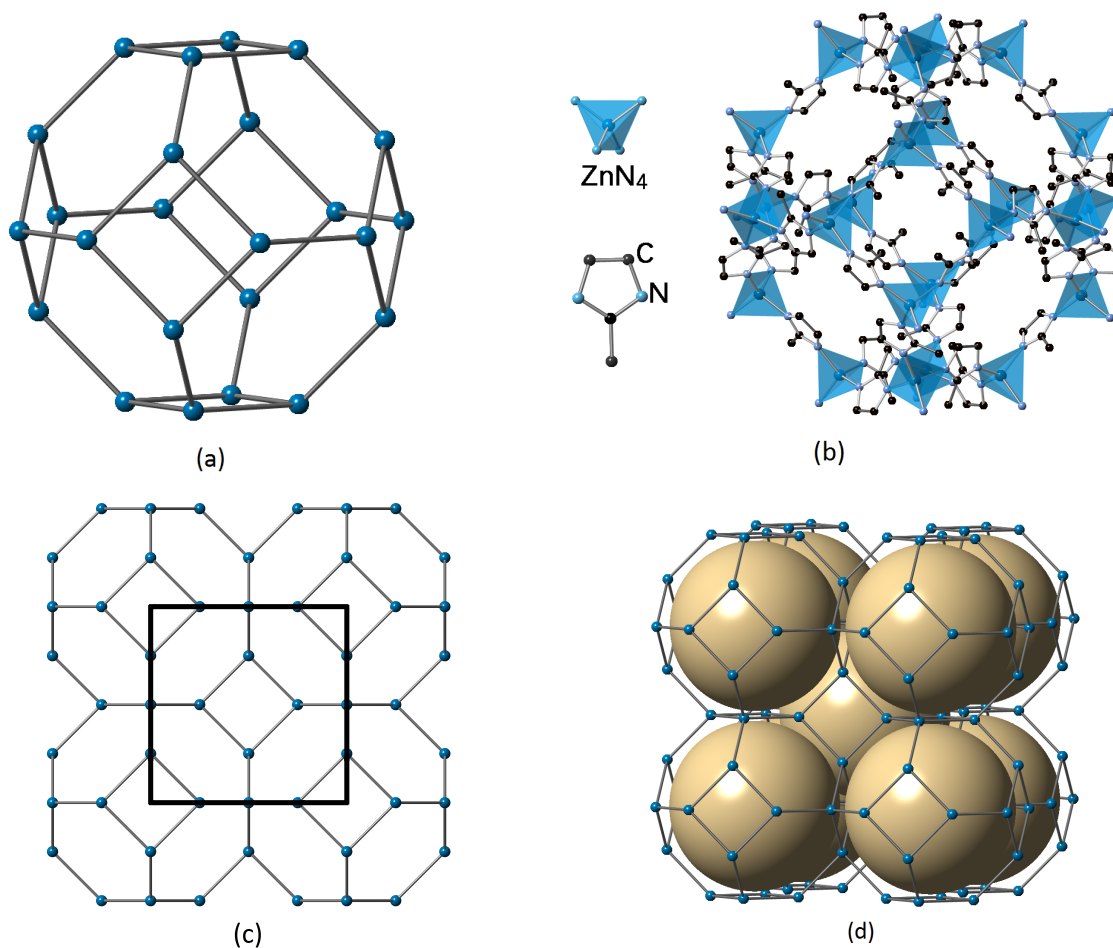


Рисунок 3.2 Топологія SOD і структура ZIF-8

- (a) Топологія клітки **SOD**;
- (b) клітка **SOD** в ZIF-8, утворена Zn^{2+} (в центрі тетраедрів) і імідазолами (атоми Н не наведено для спрощення);
- (c) сітка **SOD** з елементарною коміркою, яка показана як квадрат;
- (d) деякі з пор ZIF-8 виділено як уявні сфери.

Примітка: якщо хочете, у відповідях на наступні питання ви можете використовувати скорочення "HmIm" та "mIm" для позначення 2-метилімідазолу та аніону 2-метилімідазолу, відповідно.

3.7 Напишіть формулу окремої клітки содаліту.

2.0 pt

Theory



UKR-1 T-3 Q-5

Q3-5

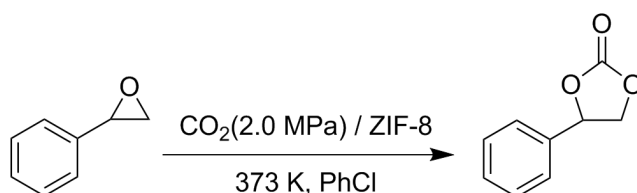
Ukrainian (Ukraine)

3.8 **Напишіть** склад елементарної комірки ZIF-8. 2.0 pt

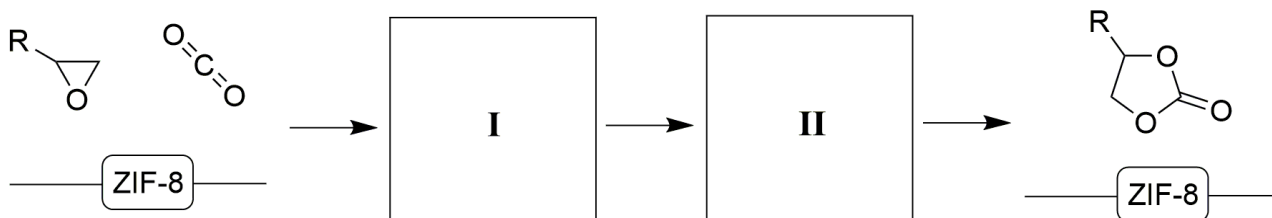
3.9 **Розрахуйте** внутрішню площу поверхні (S) пор (які моделюються уявними сферами) для 1 г ZIF-8 (в m^2). Якщо Ви не можете визначити склад елементарної комірки, використовуйте число 3500 як мольну масу елементарної комірки. 5.0 pt

3.10 Розрахуйте пористість R для ZIF-8 (R дорівнює відношенню об'єму пор до фактичного об'єму матеріалу) і об'єм пор 1 г ZIF-8 (V_p , в cm^3). 7.0 pt

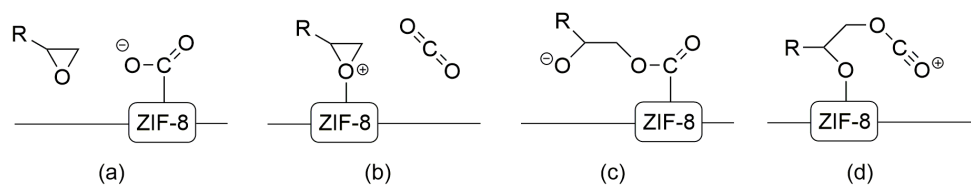
ZIF-8 також може проявляти активність як катализатор, що прискорює перетворення CO_2 на хімічні речовини з високою доданою вартістю. Один з найбільш перспективних шляхів фіксації CO_2 полягає в одержанні циклічних карбонатів в процесі циклоприєднання CO_2 . Приклад наведено нижче:



Запропоновано механізм каталітичного перетворення CO_2 на катализаторі ZIF-8:



3.11 Вважаючи, що ZIF-8 надає кислотні сайти для наведеного вище каталітичного процесу, заповніть пропущені стадії в механізмі шляхом вибору інтермедіатів, які обґрунтовано підходять, з наступного переліку: 2.0 pt



Оберіть інтермедіати, які відповідають **I** та **II**, відповідно.

ZIF-8 має відносно високу термічну стабільність. Проте, в недавньому дослідженні виявлено, що структура цієї речовини руйнується, якщо вона піддається дії вологого кислого середовища. Одночасна присутність CO_2 і H_2O та ZIF-8 веде до утворення ZnCO_3 .

3.12 Напишіть збалансоване рівняння реакції ZIF-8 з CO_2 і H_2O .

2.0 pt

Capture and Transformation of Carbon Dioxide

14% of the total													
Question	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	Total
Points	2	5	2	3	2	8	2	2	5	7	2	2	42
Score													

Climate change is one of the most critical global challenges nowadays. The increase of CO₂ concentration in the atmosphere has been recognized as the primary driver of global warming. The study of the capture and transformation of CO₂ has attracted considerable attention.

Direct air capture (DAC) technology which aims to extract CO₂ directly from ambient air is promising. The conventional method of DAC is wet scrubbing with alkaline hydroxide solutions (typically NaOH), where CO₂ in air is absorbed till pH ≈ 10 (**step 1**). The spent sorbent is regenerated by dosing calcium hydroxide into the system (**step 2**). The white precipitate **A** received in **step 2** decomposes at 700 °C, giving rise to CO₂ and another white compound **B** (**step 3**). Finally, calcium hydroxide can be generated by the hydration of **B**. This process is highly energy-demanding. (H₂CO₃ : $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$)

3.1 **Write** the formulas for **A** and **B** respectively. 2.0 pt

3.2 **Write** the balanced equations of all possible reactions in **steps 1-3**. NaOH solution is used as sorbent. 5.0 pt

Recently, an electrochemical process was developed for regenerating the alkaline solution in the wet scrubbing process for DAC application, and pure CO₂ gas could be recovered that is suitable for storage or utilization. The process is based on a H₂-recycling electrochemical system (HRES), as shown in **Figure 3.1**.

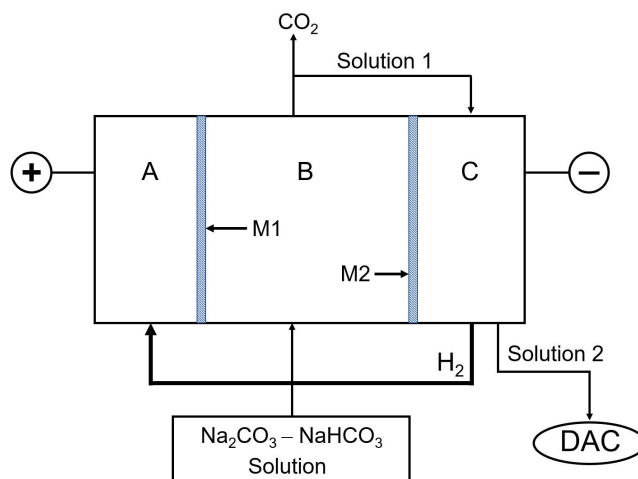


Figure 3.1 Schematic drawing of the experimental setup

The electrochemical cell contains three compartments: an anode region (A), an acidifying region (B), and a cathode region (C). They are separated by ion-selective permeable membranes M1 and M2. During the operation, protons produced from H_2 oxidation at the anode are transported to the acidifying compartment where the spent solution ($Na_2CO_3-NaHCO_3$) coming from the air contactor is fed. The decreasing pH of the solution leads to the conversions of carbonate to hydrocarbonate (**reaction 1**) and hydrocarbonate to carbonic acid (**reaction 2**). When the solution is saturated by dissolved CO_2 (solubility: 0.033 mol L^{-1}), a further pH decrease leads to the release of CO_2 gas (**reaction 3**). H_2 generated in the cathode is introduced to the anode and the solution from the cathode can be reused as a DAC absorbent.

3.3 **Write** the electrode reactions in the anode (A) and the cathode (C) respectively. 2.0 pt

3.4 **Write** the balanced equations for the reactions 1–3 in the acidifying region (B). 3.0 pt

3.5 **Check** all that correctly describe the movement of cations during the system operation. 2.0 pt

- (a) H^+ ions permeate through M1 from A to B.
- (b) H^+ ions permeate through M2 from B to C.
- (c) Na^+ ions permeate through M1 from B to A.
- (d) Na^+ ions permeate through M2 from B to C.
- (e) Both H^+ and Na^+ ions can permeate through M1 and M2.

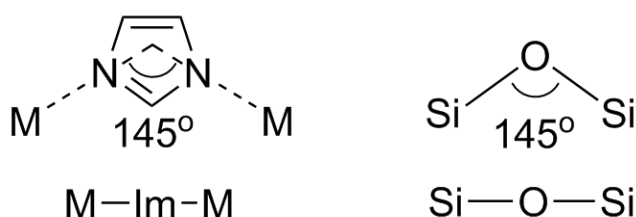
The cell works at a steady state when the current passing through the cell is 2.00 A and the flow rate of the solution ($0.050 \text{ mol L}^{-1} Na_2CO_3 - 0.10 \text{ mol L}^{-1} NaHCO_3$) into the region B is 10.0 mL min^{-1} . The pH in the anode compartment is maintained at 1 in the steady state.

3.6 **Calculate** the generation rate of CO_2 gas (in mmol min^{-1}). 8.0 pt

Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs), a sub-class of metal-organic frameworks (MOFs) are promising



materials for the capture and utilization of CO₂. The structures of ZIFs resemble zeolites. They form 3D frameworks with tetrahedrally coordinated metal ions (e.g. Zn²⁺, Co²⁺) bridged by imidazolate (Im⁻) and its derivatives. As the conjugated base of imidazole (HIm), imidazolate anion binds to metal cations (M) by its two N atoms. The fact that the M-Im-M angle is similar to the Si-O-Si angle (145°) preferred in zeolites (as shown below) has led to the synthesis of a large number of ZIFs with zeolite-type tetrahedral topologies.



ZIF-8 is one of the representative ZIFs, which adopts a sodalite framework (**SOD**), as shown in **Figure 3.2**. ZIF-8 was firstly synthesized by Chinese scientists Xiao-Ming Chen et al. (they named it as MAF-4) by the reaction of Zn²⁺ with 2-methylimidazole (CH₃(C₃N₂H₃), HmIm). It crystallizes in the cubic system with the cell parameter $a = 1.632$ nm for a solvent-free phase with the effective pore diameter (shown by the inside virtual sphere in **Figure 3.2d**) of 1.16 nm.

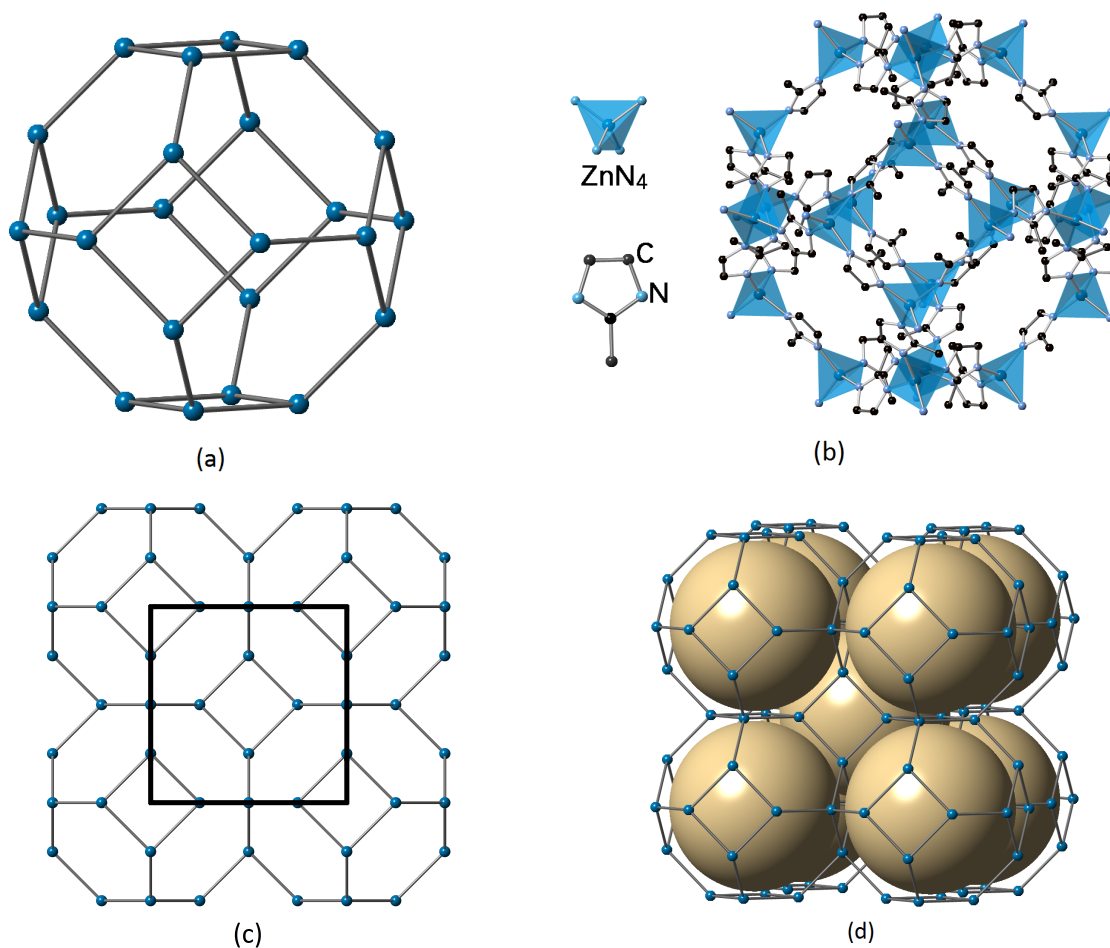


Figure 3.2 Topology of **SOD** and structure of ZIF-8

- (a) Topology of **SOD** cage;
- (b) **SOD** cage in ZIF-8 formed by Zn^{2+} (at the centers of the tetrahedra) and imidazolate (H atoms are omitted for clarity);
- (c) Framework of **SOD** with the unit cell shown by the square box;
- (d) Some of the pores are highlighted by virtual spheres in ZIF-8.

Note: If you wish, you may use the symbol "HmIm" and "mIm" representing 2-methylimidazole and 2-methylimidazolate respectively in solving the following questions.

3.7 **Write** the formula of the single sodalite cage.

2.0 pt

Theory



UKR-1 T-3 Q-5

Q3-5

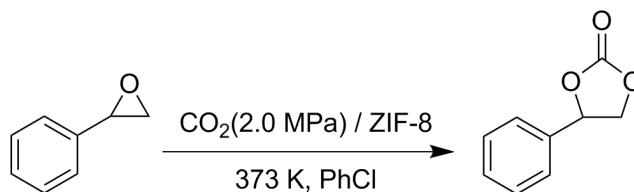
English (Official)

3.8 **Write** the composition of the unit cell of ZIF-8. 2.0 pt

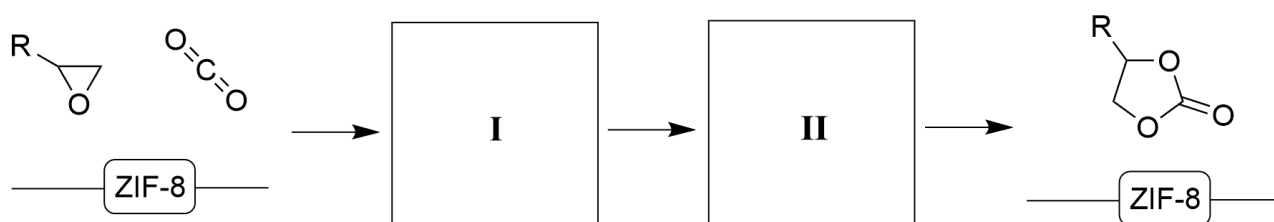
3.9 **Calculate** the inner surface area (S) of the pores (modeled by the virtual spheres) of 1 g ZIF-8 (in m^2). If you failed to get the composition of the unit cell, use 3500 as the formula weight of the unit cell. 5.0 pt

3.10 **Calculate** the porosity R of ZIF-8 (R is the ratio of pore volume to the actual volume of the material) and the pore volume of 1 g ZIF-8 (V_p , in cm^3). 7.0 pt

ZIF-8 can also act as a catalyst to promote the conversion of CO_2 to high value-added chemicals. One of the most promising routes for CO_2 fixation is the preparation of cyclic carbonates *via* CO_2 cycloaddition. An example is shown as below:

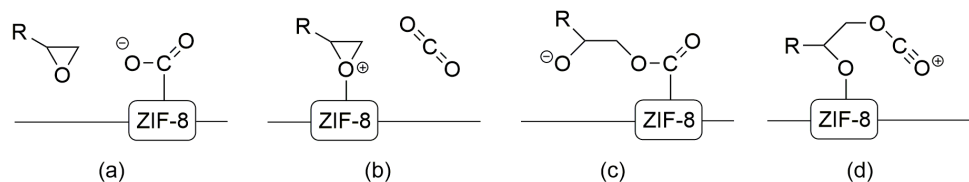


A mechanism of catalytic conversion of CO_2 to cyclic carbonate over ZIF-8 catalyst is proposed:





3.11 If ZIF-8 provides acid sites in the above catalytic process, complete the mechanism by choosing the reasonable intermediates from the following species: 2.0 pt



Choose the intermediates corresponding to **I** and **II** respectively.

ZIF-8 shows a relatively high thermal stability. However, a recent study revealed that its structure would be destroyed if applied in a wet acidic environment. The co-existence of CO_2 and H_2O with ZIF-8 resulted in the formation of ZnCO_3 .

3.12 **Write** the balanced equation of ZIF-8 with CO_2 and H_2O .

2.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJIEN, CHINA

UKR-1 T-3 A-1

A3-1

Ukrainian (Ukraine)

Захоплення і перетворення діоксиду Карбону

14 балів													
Питання	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	Всього
Максимум очків	2	5	2	3	2	8	2	2	5	7	2	2	42
Оцінка													

3.1 (2.0 pt)

A: _____

B: _____

3.2 (5.0 pt)

Етап 1:

Етап 2:

Етап 3:

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-3 A-2

A3-2

Ukrainian (Ukraine)

3.3 (2.0 pt)

A:

C:

3.4 (3.0 pt)

Реакція 1:

Реакція 2:

Реакція 3:

3.5 (2.0 pt)

[] (a)

[] (b)

[] (c)

[] (d)

[] (e)



3.6 (8.0 pt)

$r(\text{CO}_2) = \text{_____} \text{mmol min}^{-1}$ (ММОЛЬ/ХВ)

3.7 (2.0 pt)

3.8 (2.0 pt)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-3 A-4

A3-4

Ukrainian (Ukraine)

3.9 (5.0 pt)

$$S = \text{_____} \text{ m}^2$$

3.10 (7.0 pt)

$$R = \text{_____}; V_p = \text{_____} \text{ cm}^3$$

3.11 (2.0 pt)

I: [] (a) [] (b) [] (c) [] (d)
II: [] (a) [] (b) [] (c) [] (d)

3.12 (2.0 pt)

UKR-1 T-4 C-1

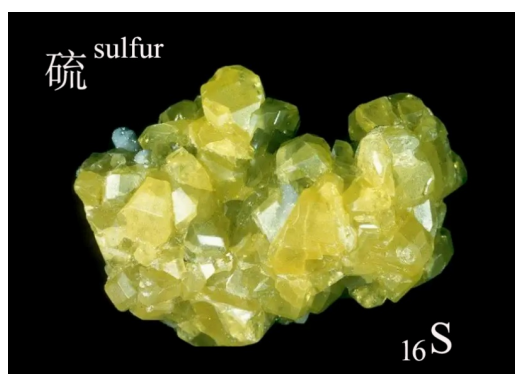
UKR-1 T-4 C
Yaroslav Sekun

Theory
A New Journey for Ancient Sulfur
Cover sheet

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

Нові пригоди для стародавнього Сульфуру

16 балів													
Питання	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12	Всього
Максимум очків	2	4	4	3	1	5	2	4	5	4	6	5	45
Оцінка													



Сірка відома та використовується з давніх часів. На сьогодні сірка широко застовується в хімічному виробництві та фармацевтичній індустрії як дешева хімічна сировина.

Пірит (FeS_2) широко застосовується як сировина для промислового виробництва елементарної сірки. При нагріванні піриту при обмеженому доступі повітря теоретичний вихід елементарної сірки становить 100%, а іншим продуктом є магнітний оксид чорного кольору (Fe_3O_4).

4.1 Запишіть збалансоване рівняння реакції, яке описує наведене вище перетворення. 2.0 pt

На додаток до сірки, під час даного процесу як побічний продукт утворюється невелика кількість SO_2 . За перебігом цієї реакції можна спостерігати, вимірюючи кількість SO_2 . Використовується наступна методика моніторингу:

Порошок сирі руди нагрівається в трубчастій печі з регулюванням температури. SO_2 , що утворився, поглинається розчином NaOH (2 mol L^{-1}). Після завершення реакції розчин переносять у **500 mL** мірну колбу і розбавляють дистильованою водою до мітки. Аліквоту, **25.00 mL** цього розчину додають в колбу для титрування, що містить **50.00 mL** стандартного розчину $0.05122 \text{ mol L}^{-1} \text{ I}_2$ та



5 mL 20%-ного розчину H_2SO_4 . Після витримання колби для титрування в темряві протягом **5 хв** розчин титрують стандартним розчином $0.1012 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Коли колір розчину зміниться на світло-коричневий, до нього додають 3 mL 0.5%-го розчину крохмалю як індикатора, та продовжують титрування до зникнення синього забарвлення.

4.2 Запишіть збалансовані рівняння реакцій, які включають I_2 в наведеному вище експерименті. 4.0 pt

4.3 У аналогічному досліді, виходячи з піриту, було отримано 17.6 g елементарної сірки. Під час аналізу побічних газів, відповідно до згаданої вище процедури, на титрування було витрачено 18.47 mL стандартного розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Припускаючи, що не було отримано ніяких інших сполук, що містять сірку, **обчисліть**, який відсоток сірки в піриті було втрачено як побічний продукт? 4.0 pt

Літій-сірчана батарея є перспективною системою зберігання енергії, оскільки її висока теоретична щільність енергії перевищує звичайні літій-іонні батареї. Сукупну реакцію літій-сірчаної батареї можна зобразити наступним чином: $16 \text{ Li} + \text{S}_8 \longrightarrow 8 \text{ Li}_2\text{S}$. Сірка є катодом, а металевий літій є активним матеріалом анода під час розряду.

4.4 **Напишіть** збалансовані рівняння напівреакцій, які відбуваються на катоді (a) і аноді (b) під час розряду. 3.0 pt

4.5 **Обчисліть** відношення маси активного матеріалу катода до активного матеріалу анода відповідно до загальної реакції в батареї. 1.0 pt

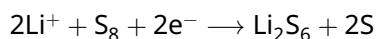
Літій-іонна батарея (ЛІБ), яка має середню робочу напругу **3.8 V** і ємність **3110 mAh**, може забезпечити мобільний телефон енергією для безперервного відтворення відео протягом **22** годин до повного заряду.

4.6 Вважайте, що ЛІБ замінили ідеальною літієво-сірчаною батареєю, яка має середню робочу напругу **4.2 V** і містить як матеріал активного електрода **23 g** сірки, яка може реагувати стехіометрично під час розряду. **Розрахуйте**, на скільки годин вистачить такої батареї при безперервному відтворенні відео після повного зарядження. 5.0 pt

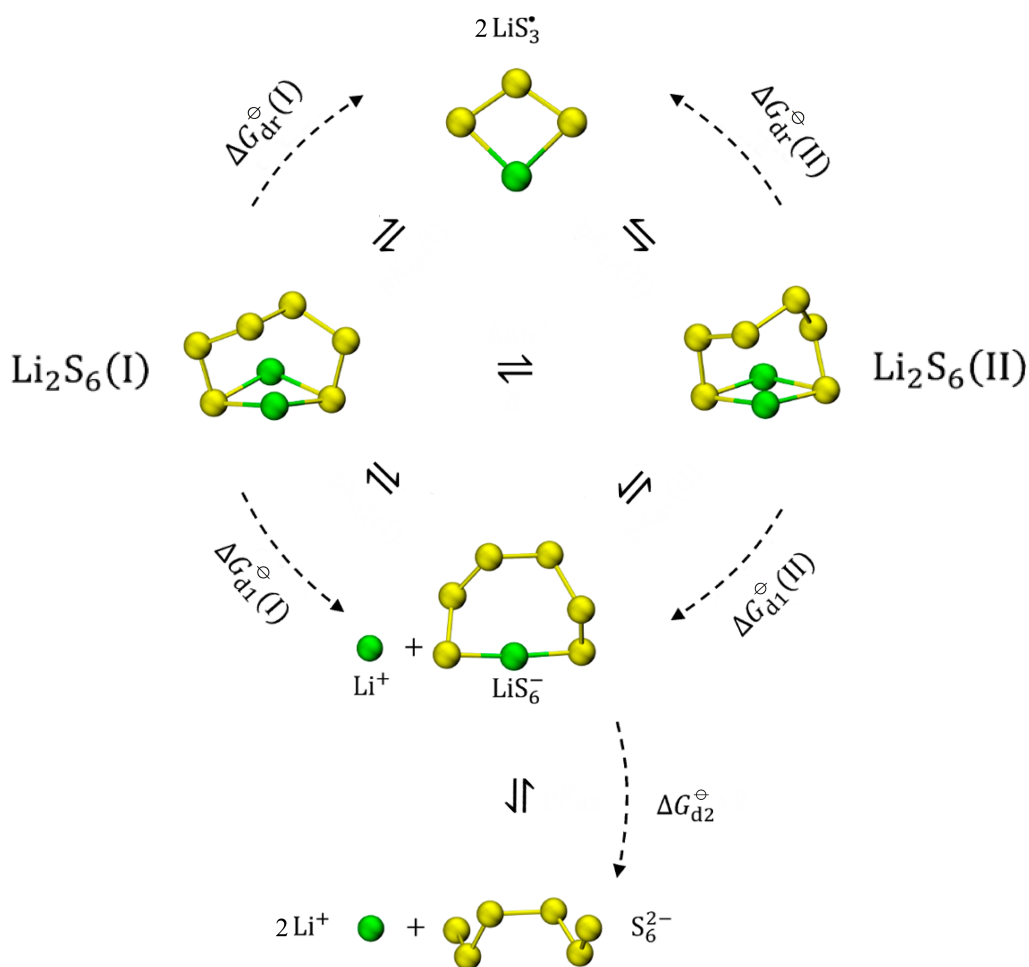
Елементарна сірка зазвичай існує у вигляді молекул S_8 . У справжніх літій-сірчаних батареях S_8 безпосередньо не відновлюється до Li_2S під час розряду, але вона проходить поетапні реакції, утворюючи розчинні полісульфіди літію різного складу (Li_2S_n , $n = 3 - 8$). Ці полісульфіди літію можуть дифундувати до анода та роз'їдати його, що призводить до втрати активних електродних матеріалів. Це явище називається «ефектом човника».

4.7 **Запишіть** збалансоване рівняння реакції корозії анода розчинними полісульфідами літію (Li_2S_n), яке веде до утворення Li_2S . 2.0 pt

Для придушення «ефекту човника» були докладно вивчені форми полісульфідів в електроліті. Li_2S_6 є одним з найбільш репрезентативних проміжних продуктів:



Теоретичне дослідження показало, що у 1,2-диметоксиетані (ДМЕ), звичайному розчиннику електроліту в літій-сірчаніх батареях, співіснують два конформери з близькими енергіями: $\text{Li}_2\text{S}_6(\text{I})$ та $\text{Li}_2\text{S}_6(\text{II})$. Дисоціація Li_2S_6 в ДМЕ показана на схемі нижче:



Хімічні рівноваги між Li_2S_6 , LiS_6^- , S_6^{2-} та LiS_3 в ДМЕ.

**Таблиця 4.1** Енергія Гіббса дисоціації (kJ mol^{-1}) для різних реакцій в ДМЕ (при 298.15 K, 1 bar)

$\Delta G_{\text{dl}}^{\ominus}(\text{I})$	$\Delta G_{\text{dl}}^{\ominus}(\text{II})$	$\Delta G_{\text{d2}}^{\ominus}$	$\Delta G_{\text{dr}}^{\ominus}(\text{I})$	$\Delta G_{\text{dr}}^{\ominus}(\text{II})$
20.68	18.92	100.55	45.13	43.37

4.8 Використовуючи дані **Таблиці 4.1**, **обчисліть** співвідношення рівноважних концентрацій двох конформерів в ДМЕ (при 298.15 K, 1 bar), $\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(\text{II})]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(\text{I})]}$. 4.0 pt

4.9 Використовуючи дані з **Таблиці 4.1**, **обчисліть** уявну константу дисоціації $\text{Li}_2\text{S}_6 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$ в ДМЕ (при 298.15 K, 1 bar). 5.0 pt

4.10 **Розставте** наступні рівноважні концентрації в ДМЕ в порядку їх зменшення для сполук: $[\text{Li}_2\text{S}_6]$, $[\text{LiS}_6^-]$, $[\text{S}_6^{2-}]$, $[\text{LiS}_3^{\bullet}]$. 4.0 pt

4.11 Стандартний потенціал відновлення металевого літію у воді при 298.15 K та 1 bar становить: 6.0 pt

$$E^{\ominus}(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.040 \text{ V}$$

Стандартна енергія сольватації Гіббса газоподібного іону $\text{Li}^+(\text{g})$ до $\text{Li}^+(\text{sol})$ у різних розчинниках.

	$\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Li}^+(\text{DME})$
$\Delta G^{\ominus}/\text{kJ mol}^{-1}$	-116.9	-114.6

Розрахуйте стандартний потенціал відновлення металевого літійового електрода в ДМЕ.

Дослідження показали, що електрорушійну силу літій-сірчаної батареї можна збільшити шляхом заміни ДМЕ на диметилсульфоксид (DMSO). Тому форми полісульфідів у ДМСО також привертають увагу дослідників.

В рамках експерименту певну кількість Li_2S та **4.81 mg** порошку сірки додавали до **10.00 mL** ДМСО, потім нагрівали і перемішували до повного розчинення (зміною об'єму нехтуйте). Припустимо, що в ДМСО присутні лише наступні полісульфіди: $\text{S}_3^{\bullet-}$, S_4^{2-} , S_5^{2-} , S_6^{2-} , S_7^{2-} , S_8^{2-} . Співвідношення рівноважних концентрацій сірковмісних сполук:

$$[\text{S}_3^{\bullet-}] : [\text{S}_4^{2-}] : [\text{S}_5^{2-}] : [\text{S}_6^{2-}] : [\text{S}_7^{2-}] : [\text{S}_8^{2-}] = 17.50 : 1.00 : 4.50 : 55.00 : 5.00 : 0.75$$

4.12 **Розрахуйте** початкову масу **m** (у mg) Li_2S , доданого до ДМСО в цьому експерименті. 5.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-4 Q-1

Q4-1

English (Official)

A New Journey for Ancient Sulfur

16% of the total													
Question	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12	Total
Points	2	4	4	3	1	5	2	4	5	4	6	5	45
Score													



Sulfur has been known and used since the ancient times. Nowadays, sulfur is widely used in chemical production and pharmaceutical industry as an inexpensive chemical raw material.

Pyrite (FeS_2) is commonly used as a raw material in the industrial production of elemental sulfur. By heating pyrite in the presence of limited air supply, the theoretical yield of elemental sulfur is 100% and a black magnetic oxide (Fe_3O_4) is the other product.

4.1 Write the balanced reaction equation that describes the above conversion. 2.0 pt

In addition to sulfur, a small amount of SO_2 is generated as a by-product during the actual process. This reaction can be monitored by measuring the amount of SO_2 . The following recipe is used for the monitoring:

Raw ore powder is heated in a temperature-controlled tube furnace. The generated SO_2 is absorbed by 2 mol L^{-1} NaOH solution. When the reaction is completed, the solution is transferred to a 500 mL volumetric flask and diluted by distilled water to the mark. 25.00 mL of this diluted solution is then added into an iodine flask containing 50.00 mL $0.05122 \text{ mol L}^{-1}$ I_2 standard solution and 5 mL 20% H_2SO_4 solution. After maintaining the iodine flask in dark for 5 min, the solution is titrated with $0.1012 \text{ mol L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

standard solution. When the color of the solution turns light brown, 3 mL 0.5% starch indicator is added. Continue the titration until the blue color disappears.

4.2 **Write** the balanced reaction equations involving I_2 in the above measurement. 4.0 pt

4.3 In such a test experiment starting from pyrite, 17.6 g of elemental sulfur was collected. The analysis of the by-product gases according to the above procedure resulted in the consumption of 18.47 mL of $Na_2S_2O_3$ standard solution. Assuming that no other sulfur containing species were produced, **calculate** what percentage of the sulfur in pyrite was lost as the by-product? 4.0 pt

The lithium-sulfur battery is a compelling energy storage system because its high theoretical energy density exceeds conventional Li-ion batteries. The net reaction of a lithium-sulfur battery can be simplified as: $16Li + S_8 \longrightarrow 8Li_2S$. Sulfur is the cathode and metallic lithium is the anode active material during discharge.

4.4 **Write** the balanced equations for reactions that take place at cathode (**a**) and anode (**b**) during discharge. 3.0 pt

4.5 **Calculate** the mass ratio of the cathode active material to the anode active material, according to the net battery reaction. 1.0 pt

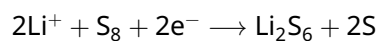
A lithium-ion battery (LIB) that possesses an average operating voltage of 3.8 V and a deliverable capacity of 3110 mAh can provide energy for a mobile phone to play videos continuously for 22 hours upon a full charge.

4.6 If the LIB is replaced by an ideal lithium-sulfur battery pack, which has an average operating voltage of 4.2 V and contains 23 g sulfur as the active electrode material that can react stoichiometrically during discharge, **calculate** how many hours the new battery pack will provide energy for the phone to play videos continuously after a full charge. 5.0 pt

Elemental sulfur generally exist as S_8 molecules. In real lithium-sulfur batteries, S_8 is not directly reduced to Li_2S during discharge, but it undergoes stepwise reactions generating different soluble lithium polysulfides (Li_2S_n , $n = 3 - 8$). These lithium polysulfides could diffuse to the anode and corrode it, which results in the loss of active electrode materials. This phenomenon is called "shuttle effect".

4.7 **Write** the balanced reaction equation for the corrosion of anode by soluble lithium polysulfides (Li_2S_n) that produces Li_2S . 2.0 pt

In order to suppress the "shuttle effect", the forms of polysulfides in an electrolyte have been extensively studied. Li_2S_6 is one of the most representative intermediate products:



A theoretical study shows that two conformers with comparable energies, $\text{Li}_2\text{S}_6(\text{I})$ and $\text{Li}_2\text{S}_6(\text{II})$ coexist in 1,2-dimethoxyethane (DME), a common electrolyte solvent in lithium-sulfur batteries. The dissociation of Li_2S_6 in DME is shown below:

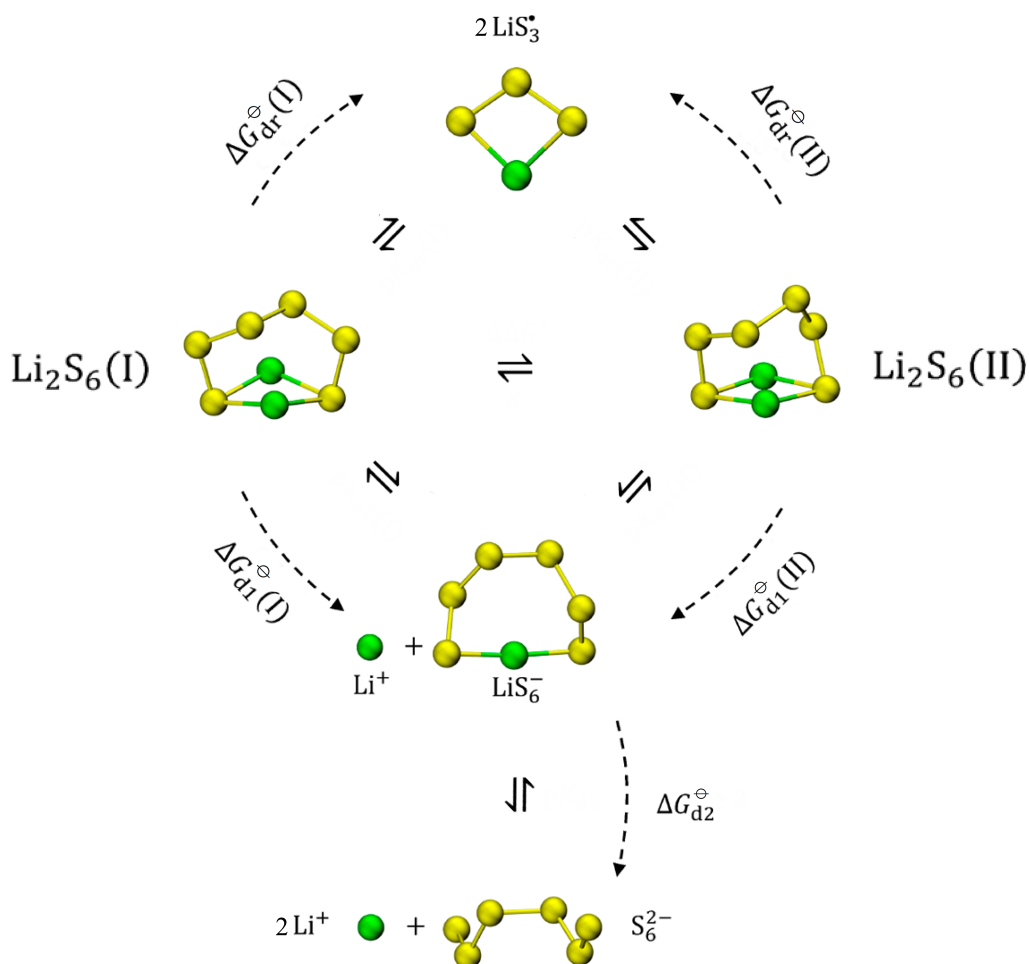


Table 4.1 Dissociation Gibbs energies (kJ mol^{-1}) of different reactions in DME (298.15 K, 1 bar)

$\Delta G_{\text{d1}}^{\ominus}(\text{I})$	$\Delta G_{\text{d1}}^{\ominus}(\text{II})$	$\Delta G_{\text{d2}}^{\ominus}$	$\Delta G_{\text{dr}}^{\ominus}(\text{I})$	$\Delta G_{\text{dr}}^{\ominus}(\text{II})$
20.68	18.92	100.55	45.13	43.37

Theory



UKR-1 T-4 Q-4

Q4-4

English (Official)

4.8 Using the data from **Table 4.1**, **calculate** the equilibrium concentration ratio of two conformers in DME (298.15 K, 1 bar), $\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(\text{II})]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(\text{I})]}$. 4.0 pt

4.9 Using the data from **Table 4.1**, **calculate** the apparent dissociation constant of $\text{Li}_2\text{S}_6 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$ in DME (298.15 K, 1 bar). 5.0 pt

4.10 **Sort** the following equilibrium concentrations in decreasing order: $[\text{Li}_2\text{S}_6]$, $[\text{LiS}_6^-]$, $[\text{S}_6^{2-}]$, $[\text{LiS}_3^*]$ in DME. 4.0 pt

4.11 The standard reduction potential of metallic lithium in water at 298.15 K and 1 bar is: 6.0 pt

$$E^\ominus (\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.040 \text{ V}$$

The standard solvation Gibbs energies of gaseous $\text{Li}^+(\text{g})$ to $\text{Li}^+(\text{sol})$ in different solvents.

	$\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Li}^+(\text{DME})$
$\Delta G^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	-116.9	-114.6

Calculate the standard reduction potential of metallic lithium electrode in DME.

Studies have shown that electromotive force of a lithium-sulfur battery would be increased by replacing DME with dimethyl sulfoxide (DMSO). Therefore, the forms of polysulfides in DMSO also attract researchers' attention.

In a test, a certain amount of Li_2S and 4.81 mg sulfur powder were added into 10.00 mL DMSO, then heated and stirred until completely dissolved (ignoring the change in volume). Suppose that only the following polysulfides were present in the DMSO: S_3^{2-} , S_4^{2-} , S_5^{2-} , S_6^{2-} , S_7^{2-} , S_8^{2-} . The equilibrium concentration ratio of the sulfur containing species was:

$$[\text{S}_3^{2-}] : [\text{S}_4^{2-}] : [\text{S}_5^{2-}] : [\text{S}_6^{2-}] : [\text{S}_7^{2-}] : [\text{S}_8^{2-}] = 17.50 : 1.00 : 4.50 : 55.00 : 5.00 : 0.75$$

4.12 **Calculate** the original mass m (in mg) of Li_2S added to DMSO. 5.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-4 A-1

A4-1

Ukrainian (Ukraine)

Нові пригоди для стародавнього Сульфуру

16% балів													
Питання	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12	Всього
Максимум очків	2	4	4	3	1	5	2	4	5	4	6	5	45
Оцінка													

4.1 (2.0 pt)

4.2 (4.0 pt)

4.3 (4.0 pt)

_____ %

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIYUAN, CHINA

UKR-1 T-4 A-2

A4-2

Ukrainian (Ukraine)

4.4 (3.0 pt)

(a)

(b)

4.5 (1.0 pt)

співвідношення мас: _____

4.6 (5.0 pt)

_____ ГОДИН

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAININ, CHINA

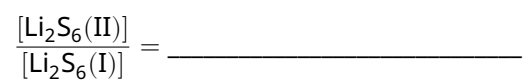
UKR-1 T-4 A-3

A4-3

Ukrainian (Ukraine)

4.7 (2.0 pt)

4.8 (4.0 pt)



Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIYUAN, CHINA

UKR-1 T-4 A-4

A4-4

Ukrainian (Ukraine)

4.9 (5.0 pt)

$K_{d1}^{\ominus} =$ _____

4.10 (4.0 pt)

(1) _____ > (2) _____ > (3) _____ > (4) _____

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-4 A-5

A4-5

Ukrainian (Ukraine)

4.11 (6.0 pt)

$E^{\ominus}(\text{Li}^+(\text{DME})/\text{Li}) = \text{_____} \text{ V}$

4.12 (5.0 pt)

$m(\text{Li}_2\text{S}) = \text{_____} \text{ mg}$

UKR-1 T-5 C-1

UKR-1 T-5 C
Yaroslav Sekun

Theory
Interconversion among Nitrogen
Oxides
Cover sheet

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

Взаємоперетворення оксидів Нітрогену

15 балів											
Питання	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	Всього
Максимум очків	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	45
Оцінка											

Оксиди Нітрогену (N_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 тощо, зазвичай записуються як NO_x) є одними з основних забрудників повітря, які можуть спричинити низку проблем, таких як руйнування озонового шару, кислотні дощі, фотохімічний смог і парниковий ефект. Тому викиди та перетворення NO_x необхідно контролювати, щоб покращити якість повітря. Давайте розглянемо окиснення NO до NO_2 на прикладі реакції $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$.

Частина А

Загальноприйнятий механізм даної реакції в атмосфері наведено нижче:



Реакції (1) та (2), як і зворотня до реакції (1) є елементарними реакціями. Реакція (1) є квазірівноважною, а її константа рівноваги через концентрації позначається як K_{c1} . Реакція (2) є лімітуючою стадією, а її константа швидкості позначена як k_2 .

5.1 **Виведіть** вираз швидкості для загальної реакції $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ як функцію від $[NO]$, $[O_2]$, K_{c1} та k_2 . 4.0 pt

Температурну залежність K_{c1} можна приблизно записати як $\ln K_{c1} = M - (N/T)$ (де M і N є константами). Зміна k_2 з температурою відповідає рівнянню Арреніуса з передекспоненціальним множником A_2 і видимою енергією активації $E_{a,2}$. Вважайте, що $E_{a,2}$ і A_2 не залежать від температури.

5.2 **Виведіть** вирази для передекспоненціального фактора (A_+) та видимої енергії активації ($E_{a,+}$) для реакції $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$ як функцію від M , N , A_2 та $E_{a,2}$. 4.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-5 Q-2

Q5-2

Ukrainian (Ukraine)

Видима константа швидкості (k_+) загальної реакції становить $6.63 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$ при 600 K, а її видима енергія активації дорівнює 1.20 kJ mol^{-1} .

5.3 Розрахуйте константу швидкості (в $\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$) цієї реакції при 700 K. 2.0 pt

Стандартні ентальпії утворення ($\Delta_f H_m^\ominus$) та стандартні ентропії (S_m^\ominus) при 298.15 K мають наступні значення:

	NO(g)	O ₂ (g)	NO ₂ (g)
$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ mol}^{-1})$	91.3		33.1
$S_m^\ominus (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	210.8	205.2	240.1

Стандартні зміни ентальпії та ентропії реакції $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ можна вважати незалежними від температури. Усі гази вважайте ідеальними у наступних питаннях.

5.4 Розрахуйте термодинамічну константу рівноваги (K_p^\ominus) цієї реакції 600 K. 4.0 pt

5.5 Розрахуйте зміну стандартної внутрішньої енергії $\Delta_r U_m^\ominus$ (в kJ mol^{-1}) цієї реакції при 600 K. 3.0 pt

Експериментальні спостереження показують, що швидкість реакції $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ не залежить від концентрації NO та O₂.

5.6 Виведіть вираз для швидкості цієї реакції (видиму константу швидкості можна безпосередньо використовувати та позначити як k_-) та розрахуйте значення k_- при 600 K. (Якщо вам не вдалося знайти K_p^\ominus (600 K) в питанні **5.4**, використовуйте K_p^\ominus (600 K) = 350.0) 8.0 pt

Газ NO₂ ввели у ємність сталого об'єму та витримали при **600 K** до встановлення рівноваги. 20% вихідного реагенту перетворилося на NO та O₂. Усі гази вважайте ідеальними.

5.7 Обчисліть загальний тиск цієї реакційної системи в стані рівноваги. 4.0 pt (Якщо вам не вдалося знайти K_p^\ominus (600 K) в питанні **5.4**, використовуйте K_p^\ominus (600 K) = 350.0)

Частина В

Промислові викиди є основним джерелом NO_x. Одним із підходів щодо їх зменшення є окиснення **NO** до NO₂ і подальше поглинання утвореного NO₂ абсорбентами. Однак через низьку концентрацію **NO** у вихлопних газах його спонтанне окиснення в атмосфері відбувається занадто повільно, щоб задовольнити потреби промисловості. Як правило, для прискорення цієї реакції використову-



ють тверді каталізатори. Окиснення **NO** відбувається на поверхні каталізатора (**CatX**) за наступним механізмом (місце адсорбції позначається як **Site**):



$$r_{S+1} = k_{S+1} [\text{O}_2] \theta_v^2 \quad r_{S-1} = k_{S-1} \theta_{\text{O}}^2$$



$$r_{S+2} = k_{S+2} [\text{NO}] \theta_v \quad r_{S-2} = k_{S-2} \theta_{\text{NO}}$$



$$r_{S+3} = k_{S+3} [\text{NO}] \theta_{\text{O}}$$



$$r_{S+4} = k_{S+4} \theta_{\text{NO}_2} \quad r_{S-4} = k_{S-4} [\text{NO}_2] \theta_v$$

Припустимо, що адсорбція **NO**, **NO₂** та **O** (який утворився внаслідок дисоціації **O₂**) не може вийти за межі моношарового покриття, і ці всі молекули адсорбуються однаковими поверхневими ділянками. Їхні ступені покриття (θ , визначені як відношення кількості зайнятих місць адсорбції до загальної кількості місць адсорбції) позначаються як θ_{NO} , θ_{NO_2} та θ_{O} , відповідно. Тобто, частка незайнятих місць адсорбції (θ_v) становить $\theta_v = 1 - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2} - \theta_{\text{O}}$. Припустіть, що усі процеси адсорбції і десорбції є набагато швидшими, ніж реакція (S3).

5.8 **Виведіть** вираз для θ_v як функцію від $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$, $[\text{NO}_2]$ і констант швидкості, 6.0 pt
що беруть участь у реакціях (S1)-(S4).

5.9 **Виберіть** правильний вираз для швидкості реакції $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ на початку реакції. Знехтуйте концентрацією й адсорбцією NO_2 . 4.0 pt

- (A) $r_{\text{S}+} = \frac{k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]/k_{\text{S}-1})^{0.5} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}$
- (B) $r_{\text{S}+} = \frac{0.5k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]/k_{\text{S}-1})^{0.5} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}$
- (C) $r_{\text{S}+} = \frac{k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]/k_{\text{S}-1} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}$
- (D) $r_{\text{S}+} = \frac{k_{\text{S}+4}k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}/k_{\text{S}-4}}{1 + k_{\text{S}+1}([\text{O}_2]/k_{\text{S}-1})^{0.5} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}$

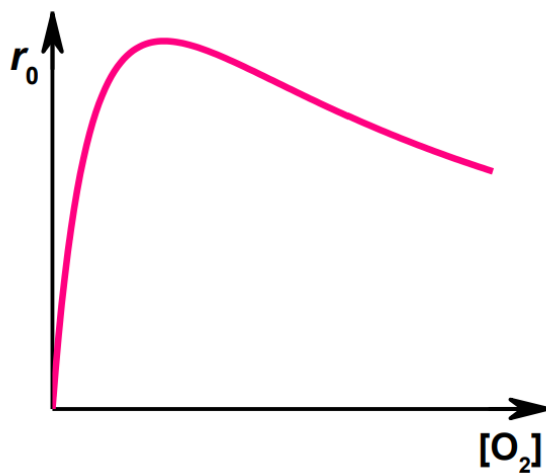
Для деяких каталізаторів поверхнева реакція проходить за альтернативним шляхом - замість реакції (S3):



$$r_{\text{S}+5} = k_{\text{S}+5}\theta_{\text{NO}}\theta_{\text{O}}$$

І ця стадія стає лімітуючою для загальної реакції.

Каталізатор (**CatY**) використовується для сприяння проходженню реакції $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$. Коли температура і концентрація **NO** постійні, початкова швидкість реакції змінюється залежно від концентрації O_2 наступним чином:



5.10 Оберіть з яким механізмом узгоджується дана крива:

6.0 pt

- (A) S3
- (B) S5
- (C) не може бути визначений

Interconversion among Nitrogen Oxides

15% of the total											
Question	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	Total
Points	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	45
Score											

Nitrogen oxides (including N_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 and etc., usually written as NO_x) are one of the main air pollutants that can cause a series of problems such as ozone depletion, acid rain, photochemical smog, and greenhouse effect. Therefore, the emission and conversion of NO_x must be controlled to improve air quality. Here let us investigate the oxidation of NO to NO_2 *via* the reaction of $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$.

Part A

It is generally accepted that this reaction proceeds through the following mechanism in the atmosphere:



Reaction (1) and (2) and the reverse of reaction (1) are elementary reactions. Reaction (1) is a pre-equilibrium reaction, and its equilibrium constant in terms of concentrations is denoted as K_{c1} . Reaction (2) is the rate-determining step of the overall reaction, and its rate constant is k_2 .

5.1 Deduce the rate expression for the overall reaction of $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ as a function of $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$, K_{c1} and k_2 . 4.0 pt

The temperature dependence of K_{c1} could be approximately described as $\ln K_{c1} = M - (N/T)$ (M and N are constants). The change of k_2 with temperature follows the Arrhenius equation with the pre-exponential factor of A_2 and apparent activation energy of $E_{a,2}$. Assume that $E_{a,2}$ and A_2 are independent of the temperature.

5.2 Deduce the expressions for the pre-exponential factor (A_+) and apparent activation energy (E_{a+}) of the reaction of $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ as functions of M , N , A_2 and $E_{a,2}$. 4.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-5 Q-2

Q5-2

English (Official)

The apparent rate constant (k_+) of the overall reaction is $6.63 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$ at 600 K, and its apparent activation energy is 1.20 kJ mol^{-1} .

5.3 Calculate the rate constant (in $\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$) of this reaction at 700 K. 2.0 pt

The standard enthalpies of formation ($\Delta_f H_m^\ominus$) and standard entropies (S_m^\ominus) at 298.15 K are as follows:

	NO(g)	O ₂ (g)	NO ₂ (g)
$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ mol ⁻¹)	91.3		33.1
S_m^\ominus (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	210.8	205.2	240.1

The standard reaction enthalpy and entropy changes of $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ can be regarded as temperature independent. All the gases are taken to be ideal for the following questions.

5.4 Calculate the thermodynamic equilibrium constant (K_p^\ominus) of this reaction at 600 K. 4.0 pt

5.5 Calculate the standard internal energy change $\Delta_r U_m^\ominus$ (in kJ mol⁻¹) of this reaction at 600 K. 3.0 pt

Experimental observation shows that the rate of the reaction of $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ is independent on the concentration of NO and O₂.

5.6 Deduce the expression of the rate for this reaction (the apparent rate constant could be directly used as k_-) and **calculate** the value of k_- apparent at 600 K. (If you failed to find the K_p^\ominus (600 K) in question 5.4, use K_p^\ominus (600 K) = 350.0) 8.0 pt

NO₂ gas is introduced to a container with a fixed volume which is held at 600 K and allowed to reach equilibrium. 20 percent of the reactant is converted to NO and O₂. All the gases are taken to be ideal.

5.7 Calculate the total pressure of this reaction system at equilibrium. (If you failed to find the K_p^\ominus (600 K) in question 5.4, use K_p^\ominus (600 K) = 350.0) 4.0 pt

Part B

Industrial exhaust is a main source of NO_x. One of the approaches to reduce the emission of NO_x is through the oxidation of NO to NO₂ and the subsequent absorption of the formed NO₂ by absorbents. However, because of the low concentration of NO in exhaust, its spontaneous oxidation in the atmosphere is too slow to meet the demand of industry. Generally, solid catalysts are used to accelerate this reaction. The NO oxidation proceeds on the surface of a specific catalyst (**CatX**) through the following mechanism (adsorption site is denoted as Site):



$$r_{S+1} = k_{S+1} [\text{O}_2] \theta_v^2 \quad r_{S-1} = k_{S-1} \theta_{\text{O}}^2$$



$$r_{S+2} = k_{S+2} [\text{NO}] \theta_v \quad r_{S-2} = k_{S-2} \theta_{\text{NO}}$$



$$r_{S+3} = k_{S+3} [\text{NO}] \theta_{\text{O}}$$



$$r_{S+4} = k_{S+4} \theta_{\text{NO}_2} \quad r_{S-4} = k_{S-4} [\text{NO}_2] \theta_v$$

Assume that the adsorptions of NO, NO₂ and O (from the dissociation of O₂) cannot proceed beyond a monolayer coverage, and these species are adsorbed by the same kind of surface sites. Their fractional coverages (θ , defined as the ratio of the number of adsorption sites occupied to the number of total adsorption sites) are denoted as θ_{NO} , θ_{NO_2} and θ_{O} , respectively. Thus, the fraction of unoccupied adsorption sites (θ_v) is $\theta_v = 1 - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2} - \theta_{\text{O}}$. Assume that all the adsorption and desorption processes are much faster than reaction (S3).

5.8 Deduce the expression for θ_v as a function of $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$, $[\text{NO}_2]$ and the rate constants involved in reactions (S1)–(S4). 6.0 pt



- 5.9 **Choose** the correct expression for the rate of $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{NO}_2(\text{g})$ at the beginning of the reaction. Assume that the concentration and adsorption of NO_2 are both negligible. 4.0 pt

(A) $r_{\text{S}+} = \frac{k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]/k_{\text{S}-1})^{0.5} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}$

(B) $r_{\text{S}+} = \frac{0.5k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]/k_{\text{S}-1})^{0.5} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}$

(C) $r_{\text{S}+} = \frac{k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]/k_{\text{S}-1} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}$

(D) $r_{\text{S}+} = \frac{k_{\text{S}+4}k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}/k_{\text{S}-4}}{1 + k_{\text{S}+1}([\text{O}_2]/k_{\text{S}-1})^{0.5} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}$

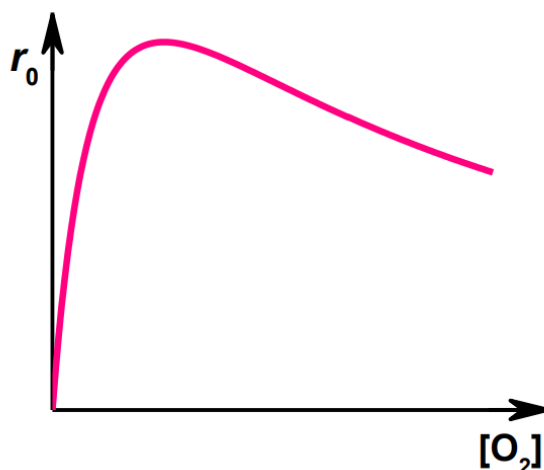
For some catalysts, the surface reaction proceeds via an alternative way instead of reaction (S3):



$$r_{\text{S}+5} = k_{\text{S}+5}\theta_{\text{NO}}\theta_{\text{O}}$$

This step is also rate-determining for the overall reaction.

A catalyst (**CatY**) is used to promote the reaction of $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$. When the temperature and NO concentration are constant, the initial reaction rate changes with the concentration of O_2 as follows:



Theory



54th ICHO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJI, CHINA

UKR-1 T-5 Q-5

Q5-5

English (Official)

5.10 **Choose** a mechanism that is consistent with this curve.

6.0 pt

- (A) S3
- (B) S5
- (C) cannot be determined

**Взаємоперетворення оксидів Нітрогену**

15% балів											
Питання	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	Всього
Максимум очків	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	45
Оцінка											

5.1 (4.0 pt)

 $r_+ =$ _____

5.2 (4.0 pt)

 $A_+ =$ _____, $E_{a^+} =$ _____

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-5 A-2

A5-2

Ukrainian (Ukraine)

5.3 (2.0 pt)

$$k_+(700\text{ K}) = \text{_____} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$$

5.4 (4.0 pt)

$$K_p^\ominus(600\text{ K}) = \text{_____}$$

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-5 A-3

A5-3

Ukrainian (Ukraine)

5.5 (3.0 pt)

$$\Delta_r U_m^\ominus = \text{_____} \text{ kJ mol}^{-1}$$

5.6 (8.0 pt)

$$r_- = \text{_____}, k_- (600 \text{ K}) = \text{_____}$$

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-5 A-4

A5-4

Ukrainian (Ukraine)

5.7 (4.0 pt)

$p_{\text{total}} =$ _____ kPa

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJI, CHINA

UKR-1 T-5 A-5

A5-5

Ukrainian (Ukraine)

5.8 (6.0 pt)

$\theta_v =$ _____

5.9 (4.0 pt)

(A) (B) (C) (D)

5.10 (6.0 pt)

(A) (B) (C)

UKR-1 T-6 C-1

UKR-1 T-6 C
Yaroslav Sekun

Theory

Enabling Phosphines

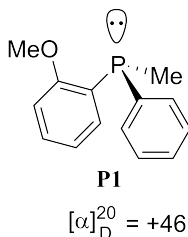
Cover sheet

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

Активация фосфинами

7 балів								
Питання	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Всього
Максимум очків	3	6	8	5	6	3	5	36
Оцінка								

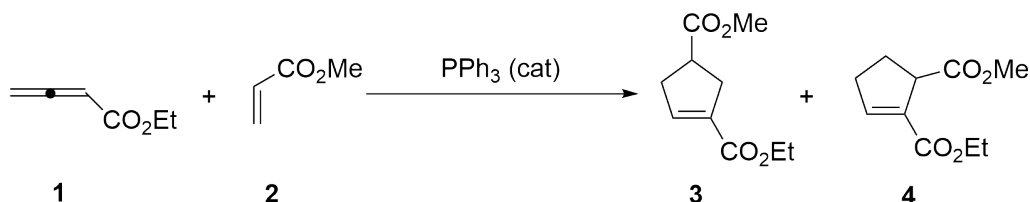
Фосфіни є фосфорними аналогами амінів. Вони також мають неподілену пару електронів біля атома фосфору і, таким чином, демонструють основність за Льюїсом або нуклеофільність. Але на відміну від третинних амінів, хіральні фосфіни, такі як **P1**, з трьома різними замісниками можуть бути виділені як окремі енантіомери. Хіральні фосфіни часто використовуються як хіральні ліганди в металокомплексному каталізі.



6.1 Використовуючи символи R/S, **визначте** абсолютну конфігурацію **P1**. 3.0 pt

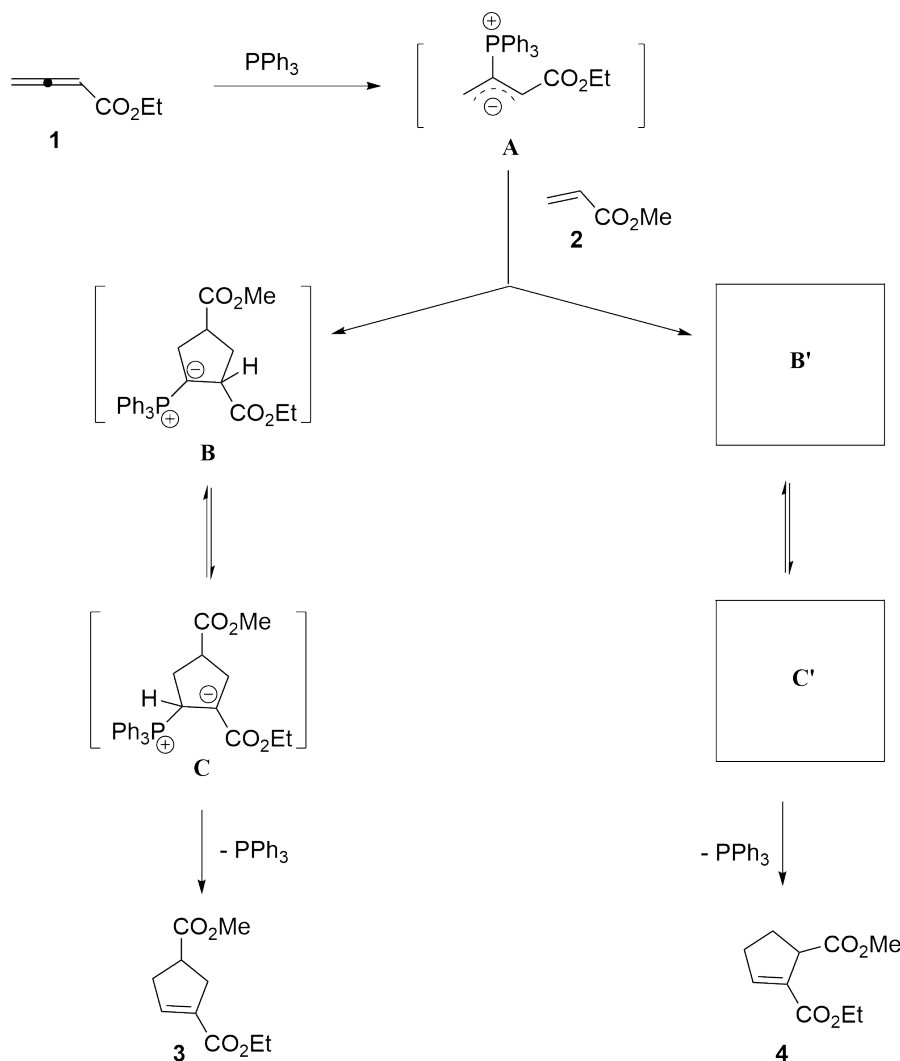
За останні два десятиліття швидкого розвитку органокаталізу, з'явилася велика кількість синтетичних реакцій, що каталізуються фосфінами, як нуклеофілами. Серед них однією з найвідоміших реакцій, є реакція [3+2] циклоприєднання за Лу, яка вперше була розроблена китайським ученим Сіянью Лу. Наприклад, при використанні трифенілфосфіну як катализатора етилаленоат **1** і метилакрилат **2** утворюють два циклопентенових похідних **3** (основне) та **4** (мінорне).

[3+2] циклоприєднання за Лу



У загальноприйнятому механізмі реакція Лу є формальною реакцією [3+2] циклоприєднання. Спочатку трифенілфосфін бере участь у нуклеофільному приєднанні до етилаленоату **1** для генерації цвіттеріонного проміжного продукту **A**, який згодом циклізується з метилакрилатом **2** двома шляхами. На шляху, що веде до сполуки **3**, проміжний ілід фосфору **B** оборотно перетворюється у проміжну сполуку **C** через перенесення протона. Потім після елімінування з **C** утворюється основний продукт **3** і вивільняється фосфіновий каталізатор. На шляху, що веде до сполуки **4**, проміжним є ілід фосфору **B'**, який також оборотно перетворюється в проміжний **C'** через перенесення протона; **C'** після елімінування дає мінорний продукт **4** і регенерує фосфіновий каталізатор.

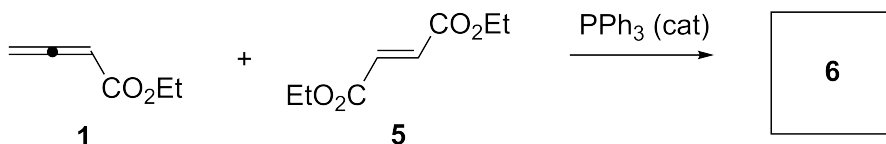
Механізм:



6.2 **Намалюйте** дві основні резонансні структури **A** (участь естерної групи не враховується, стереохімія не потрібна). 6.0 pt

6.3 **Намалюйте** структури проміжних сполук **B'** і **C'** (стереохімія не потрібна). 8.0 pt

За аналогічних умов етилаленоат **1** і діетилфумарат **5** легко дають відповідний продукт циклопрієднання **6**.



Theory



UKR-1 T-6 Q-4

Q6-4

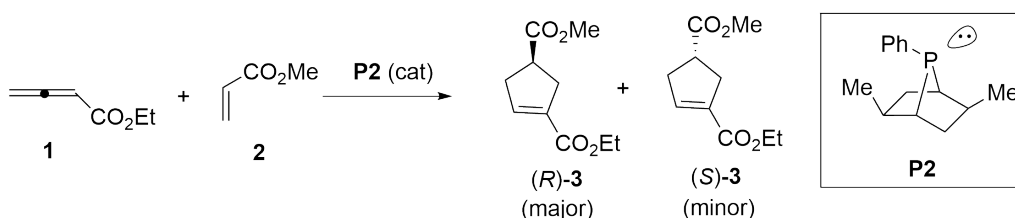
Ukrainian (Ukraine)

6.4 Намалюйте структуру сполуки **6** (стереохімія не потрібна).

5.0 pt

Асиметрична реакція [3+2] циклоприєднання за Лу може бути легко проведена з використанням хіральних фосфінових каталізаторів. Наприклад, при використанні хірального біциклічного фосфіну **P2** у якості каталізатору, етилаленоату **1** і метилакрилату **2** було отримано енантіо-збагачений продукт циклоприєднання **3** з 80% ee (енантіомерний надлишок).

Асиметрична реакція [3+2] циклоприєднання за Лу:



Розрахунок ee:

$$ee = \frac{n_{\text{major}} - n_{\text{minor}}}{n_{\text{major}} + n_{\text{minor}}} \times 100\%$$

n_{major} = кількість основного енантіомеру

n_{minor} = кількість мінорного енантіомеру

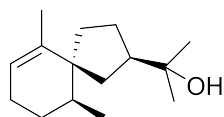
6.5 Позначте центри хіральності в хіральному фосфіні **P2** зірочками. (Примітка: бали будуть відніматися за кожну неправильну зірочку до 0 балів)

6.0 pt

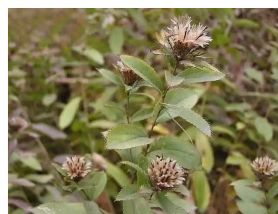
6.6 Розрахуйте співвідношення $n_{\text{major}}/n_{\text{minor}}$ для продукту **3**.

3.0 pt

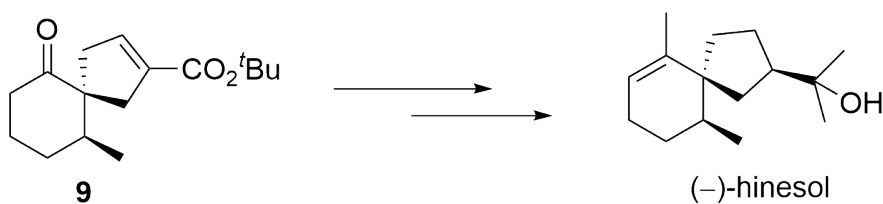
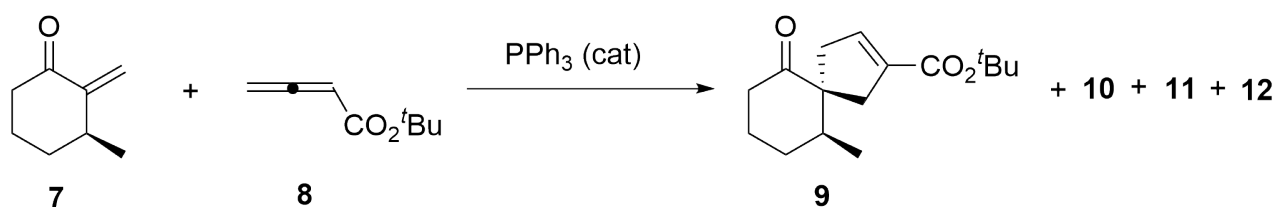
Реакція [3+2] циклоприєднання за Лу є універсальним інструментом в органічному синтезі. Наприклад, вона була успішно використана для синтезу (-)-hinesol, важливого компонента китайської лікарської трави Chang Zhu (*Atractylodes lancea* var *Chinensis*). При каталізі PPh_3 , хіральний циклогексанон **7** циклізується з третбутилаленоатом **8**, утворюючи основний продукт **9** і три мінорні продукти **10**, **11** та **12**. Усі мінорні продукти **10-12** є ізомерами сполуки **9**. Сполука **9** може бути в декілька стадій легко перетворена у (-)-hinesol.



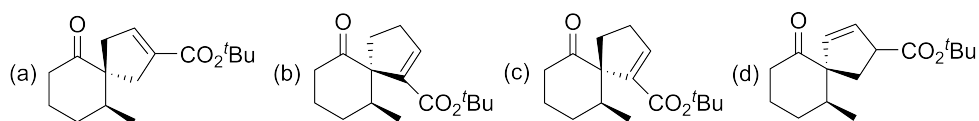
(-)-hinesol



Chang Zhu



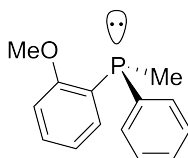
6.7 З наведених нижче сполук виберіть ту, яка не належить до мінорних продуктів 10–12. 5.0 pt



Enabling Phosphines

7% of the total								
Question	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Total
Points	3	6	8	5	6	3	5	36
Score								

Phosphines are phosphorus analogues of amines. They also carry a lone pair of electrons at the phosphorus atom and thus exhibit Lewis basicity or nucleophilicity. But in contrast with tertiary amines, chiral phosphines like **P1** with three different substituents can be isolated as single enantiomers. Chiral phosphines are often used as chiral ligands in transition metal catalysis.

**P1**

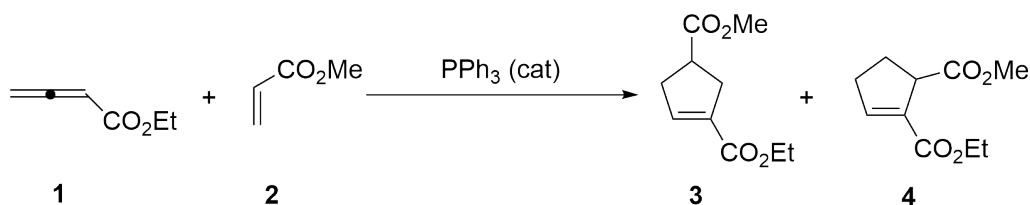
$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +46$$

6.1 Using *R/S* symbol, **assign** the absolute configuration of **P1**.

3.0 pt

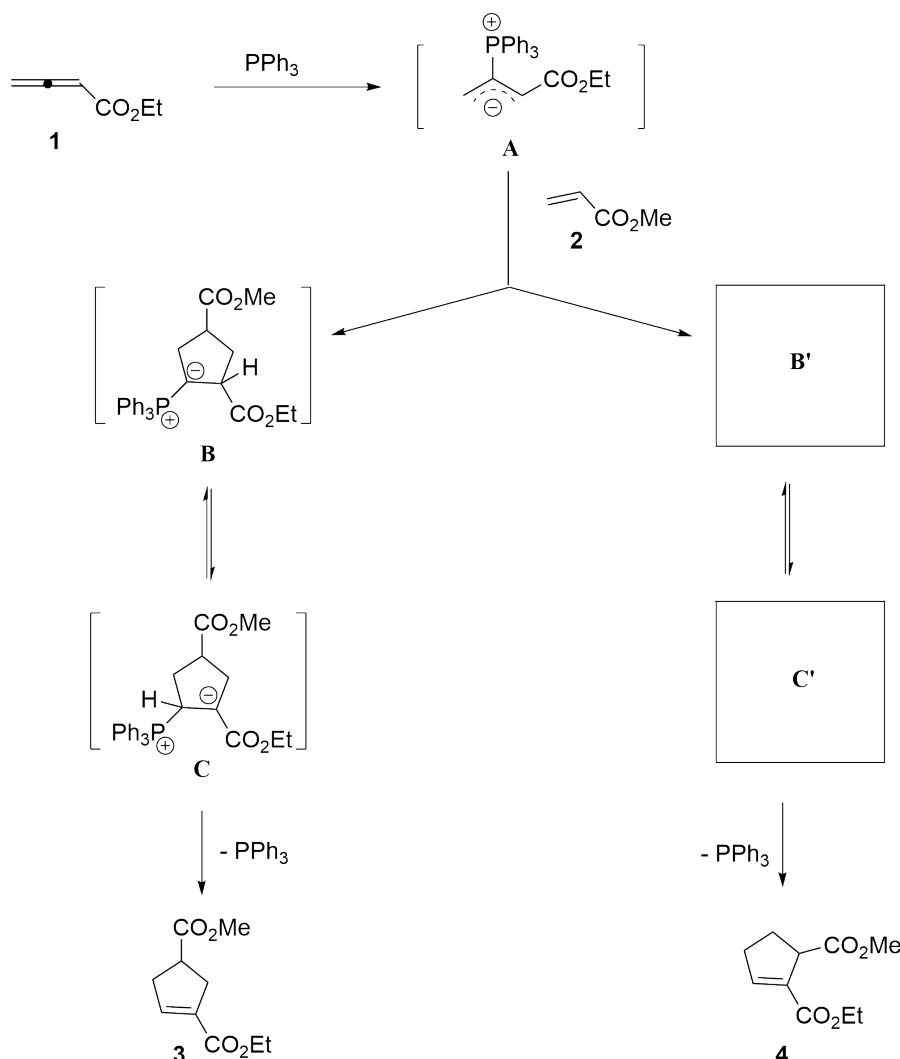
In the past two decades, as organocatalysis grew rapidly, a large number of nucleophilic phosphine-catalyzed synthetic reactions have emerged. Among them, one of the most famous phosphine-catalyzed reactions is the Lu (3+2) cycloaddition reaction, which was first developed by Chinese scientist Xiyan Lu. For instance, under the catalysis of triphenylphosphine, ethyl allenolate **1** and methyl acrylate **2** smoothly produce two cyclopentene derivatives **3** (major) and **4** (minor).

Lu (3+2) cycloaddition:



In a generally accepted mechanism, the Lu (3+2) reaction is a *formal* cycloaddition reaction. Initially, the catalyst triphenylphosphine engages in a nucleophilic addition to ethyl allenoate **1** to generate a zwitterionic intermediate **A**, which subsequently cyclizes with methyl acrylate **2** by two paths. In the path leading to compound **3**, an *in situ* generated phosphorus ylide intermediate **B** reversibly converts into intermediate **C** *via* proton transfer; **C** undergoes an elimination to deliver the major product **3** and release the phosphine catalyst. In the path leading to compound **4**, a phosphorus ylide intermediate **B'** is formed, which also reversibly converts into intermediate **C'** *via* proton transfer; **C'** undergoes an elimination to give the minor product **4** and regenerate the phosphine catalyst.

Mechanism:



6.2 Draw the two **major** resonance structures that make up the shown resonance hybrid **A** (the involvement of ester group is not considered, and stereochemistry is not required). 6.0 pt

Theory



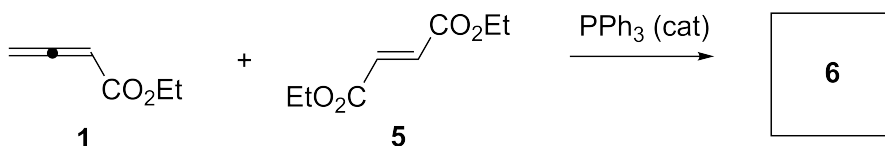
UKR-1 T-6 Q-3

Q6-3

English (Official)

6.3 Draw the structures of intermediates **B'** and **C'** (stereochemistry is not required). 8.0 pt

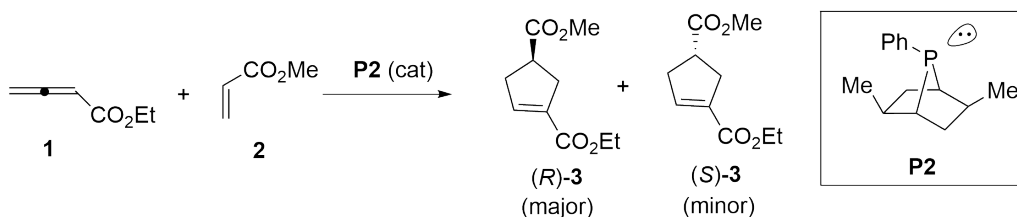
Under similar conditions, ethyl allenoate **1** and diethyl fumarate **5** readily deliver the corresponding cycloaddition product **6**.



6.4 Draw the structure of compound **6** (stereochemistry is not required). 5.0 pt

Asymmetric Lu (3+2) cycloaddition reaction can be readily realized by utilizing chiral phosphine catalysts. For example, under the catalysis of a chiral bicyclic phosphine **P2**, ethyl allenoate **1** and methyl acrylate **2** smoothly delivered an enantio-enriched cycloaddition product **3** in 80% ee (enantiomeric excess).

Asymmetric Lu (3+2) cycloaddition:



Calculation equation of ee:

$$ee = \frac{n_{\text{major}} - n_{\text{minor}}}{n_{\text{major}} + n_{\text{minor}}} \times 100\%$$

n_{major} = the amount of major enantiomer

n_{minor} = the amount of minor enantiomer

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-6 Q-4

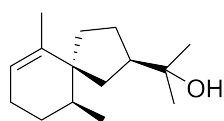
Q6-4

English (Official)

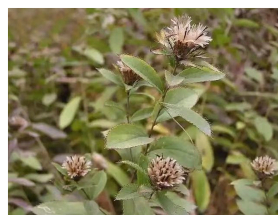
6.5 **Mark** the chirality centers in the chiral phosphine **P2** by using asterisks. (**Note:** 6.0 pt points will be deducted for every wrong asterisk until 0 points)

6.6 **Give** the ratio of $n_{\text{major}}/n_{\text{minor}}$ of product **3**. 3.0 pt

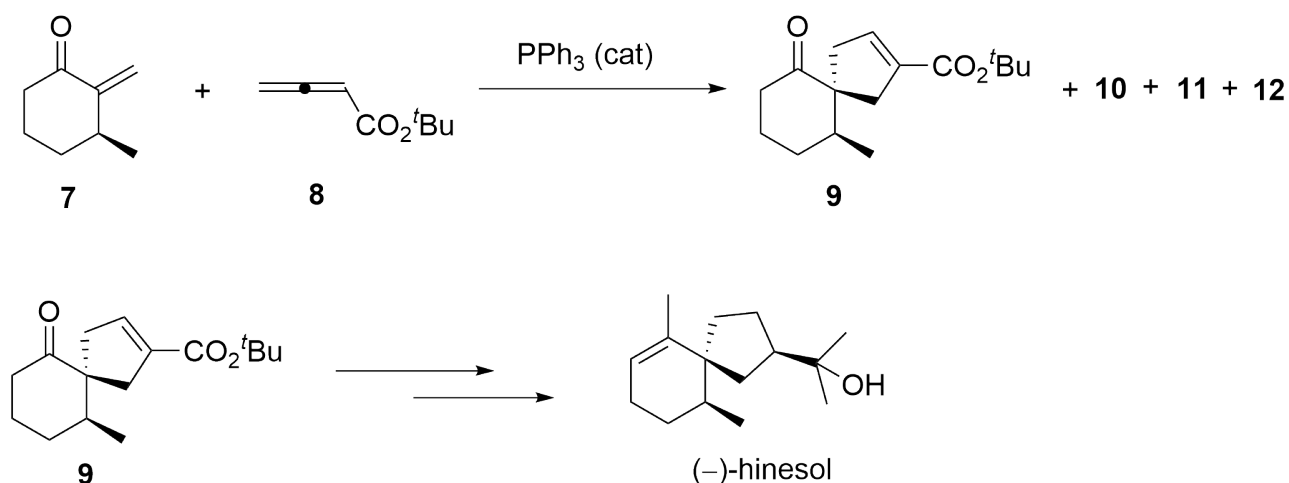
Lu (3+2) cycloaddition reaction is a versatile tool in organic synthesis. For example, it was successfully used to synthesize (-)-hinesol, an important component of the Chinese medicinal herb Chang Zhu (*Atractylodes lancea* var *Chinensis*). Under the catalysis of PPh_3 , a chiral cyclohexanone **7** cyclized with *tert*-butyl allenoate **8**, affording a major product **9** and three minor products **10**, **11** and **12**. Minor products **10-12** are all the isomers of **9**. Compound **9** could be readily transformed into (-)-hinesol by a multistep process.



(-)-hinesol

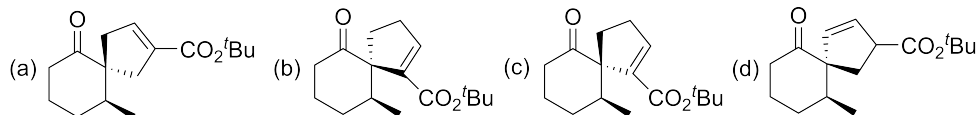


Chang Zhu





6.7 In the following compounds, **choose** which one **does not** belong to the minor products 10–12. 5.0 pt



Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJIEN, CHINA

UKR-1 T-6 A-1

A6-1

Ukrainian (Ukraine)

Активаци́я фосфінами

7 балів								
Питання	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Всього
Максимум очків	3	6	8	5	6	3	5	36
Оцінка								

6.1 (3.0 pt)

6.2 (6.0 pt)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJI, CHINA

UKR-1 T-6 A-2

A6-2

Ukrainian (Ukraine)

6.3 (8.0 pt)

B' (4.0 pt)

C' (4.0 pt)

6.4 (5.0 pt)

6

Theory



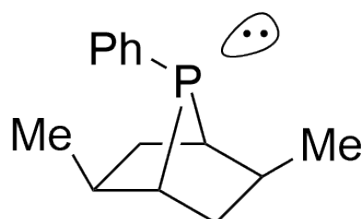
54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIYUAN, CHINA

UKR-1 T-6 A-3

A6-3

Ukrainian (Ukraine)

6.5 (6.0 pt)



P2

6.6 (3.0 pt)

6.7 (5.0 pt)

(a)

(b)

(c)

(d)

UKR-1 T-7 C-1

UKR-1 T-7 C
Yaroslav Sekun

Theory
Organic Molecules in Life
Cover sheet

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

Органічні молекули в житті

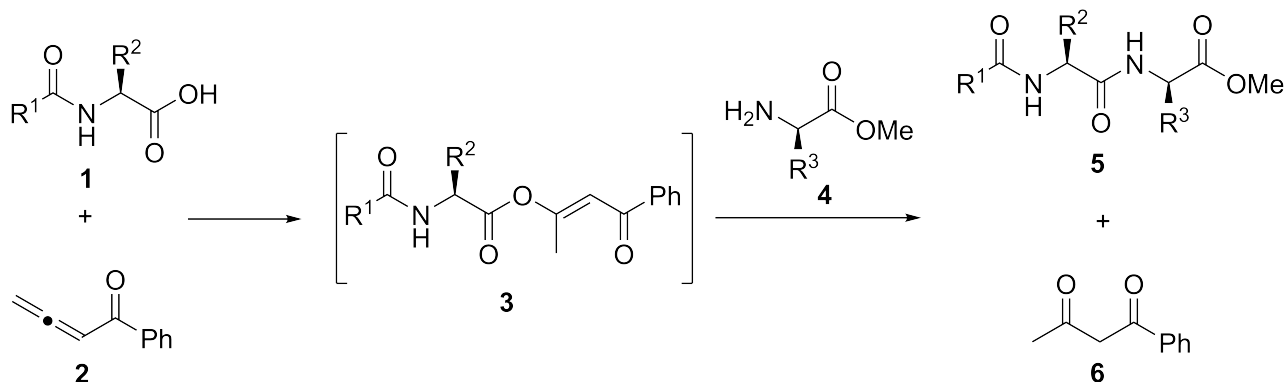
9 балів				
Питання	7.1	7.2	7.3	Всього
Максимум балів	12	8	12	32
Оцінка				

Синтез складних пептидів та білків – важке завдання. 17 Вересня 1965 року китайські вчені вперше отримали синтетичний кристалічний бичачий інсулін, тим самим зробивши важливий крок на шляху дослідження секретів природи та відкривши нову еру в синтезі білків.

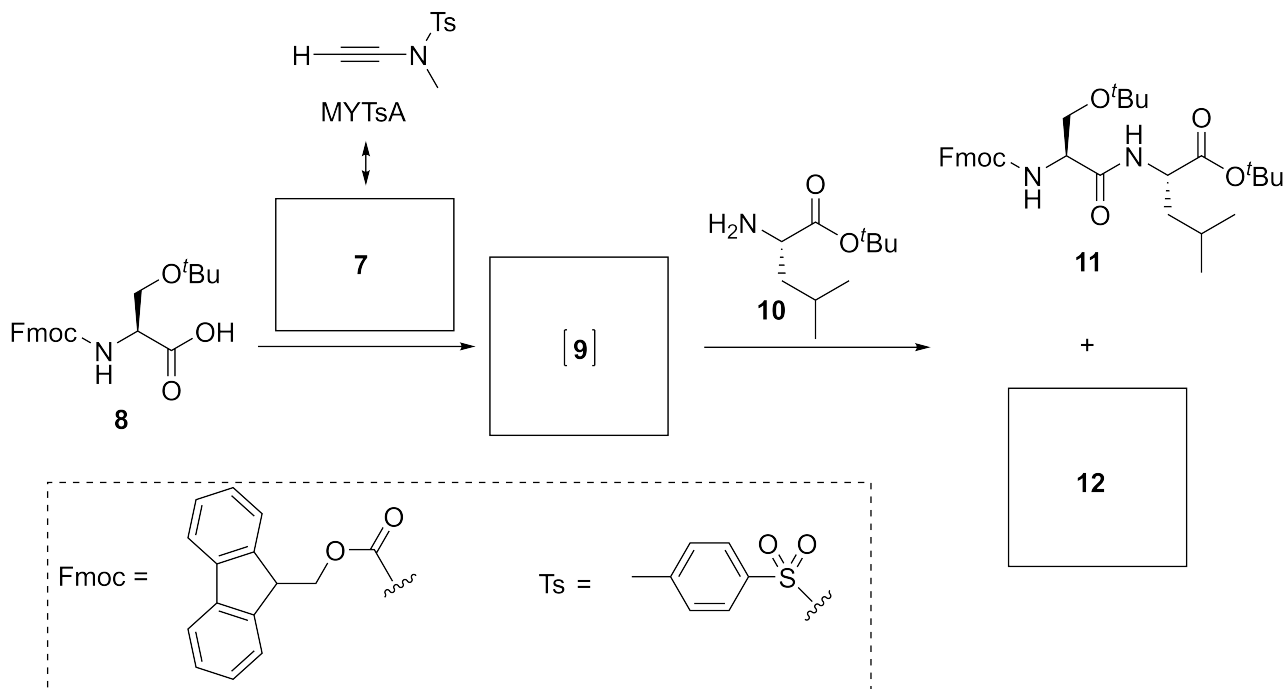


Марка присвячена 50-річчю першого синтезу кристалічного бичачого інсуліну (2015 рік).

Взаємодія карбоксильних та аміно груп з утворенням амідного зв'язку є найелементарнішою реакцією з тих, що використовується для синтезу пептидів та білків. Відомо, що алленон **2** здатен активувати карбонову кислоту **1** та, за м'яких умов, дозволяє отримати інтермедіат **3**. Цей інтермедіат **3** далі реагує з аміном **4** з утворенням аміду **5** високим виходом та побічного продукту реакції **6**.



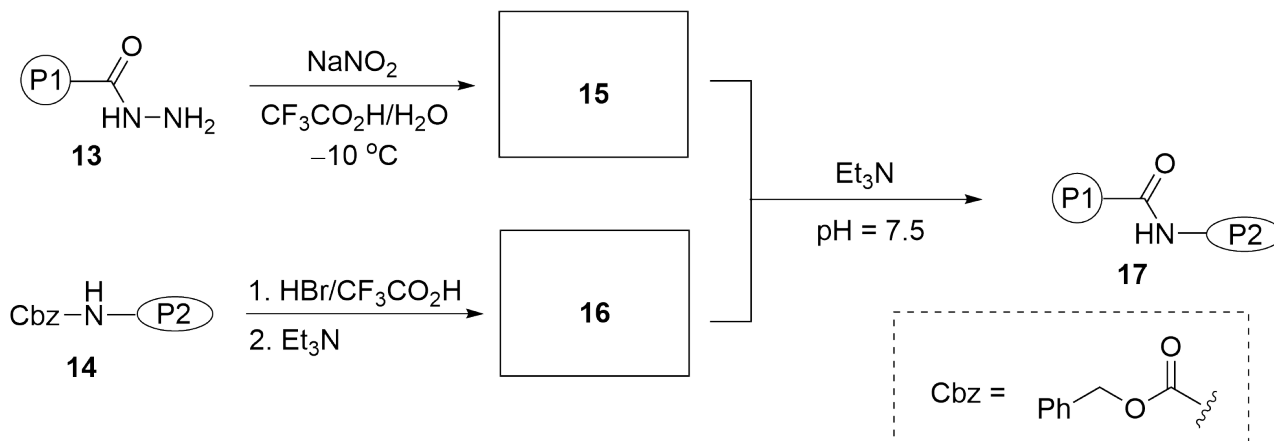
N-етинил-N-метил-п-толуенсульфонамід (MYTsA), що може бути представлений у вигляді його основної резонансної форми **7** (при цьому участь тозильної групи не розглядається), активує карбонову кислоту схожим на алленон **2** чином.



7.1 Намалюйте структури сполуки **7**, інтермедіату **9**, та сполуки **12**. Покажіть стереохімію всіх стереоцентрів. 12.0 pt

З ростом довжини ланцюга пептиду утворення амідного зв'язку ускладнюється, тому звичайні методи активації не можуть бути застосованими для синтезу білків. В першому синтезі кристалічного бичачого інсуліну для утворення амідного зв'язку між двома пептидами був використаний метод

заснований на хімії ацилгідразину **13**. Як наведено на схемах нижче, сполука **15** легко реагує з **16** у присутності триетиламіну.

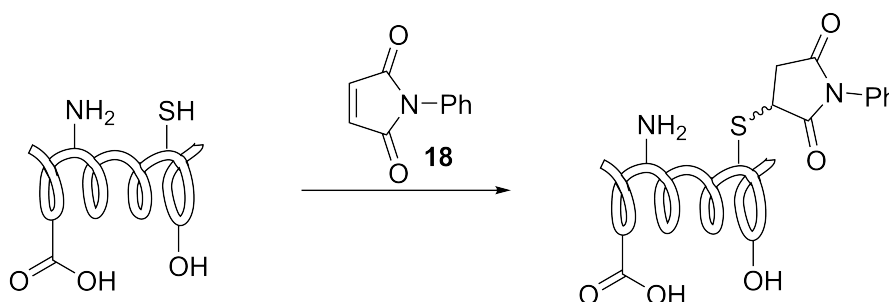


Примітка: P1, P2 = поліпептидний ланцюг

7.2 Намалюйте структури сполук **15** та **16**.

8.0 pt

Крім синтезу *de novo*, вчені можуть змінювати існуючі білки. Хоча на поверхні білків є багато реакційноздатних груп, а саме аміногруп, тільних, карбоксильних груп, найбільш нуклеофільні тільні групи є переважним місцем реакції у випадку обробки білку електрофільними реагентами на кшталт приєднання за Міхаелем N-феніл малеїміду **18**.



Реагент **19** за м' яких основних умов (pH = 7.5) реагує з білком **20** з утворенням незарядженого інтермедиату **21**, який при атаці гідроксид-іоном утворює сполуку **22**. Сполука **22** існує в рівновазі з ациклічною формою **23**, яка далі здатна реагувати з іншою молекулою білку **20**. Утворений основний продукт реакції може існувати в ациклічній формі **24** або в циклічній формі **25**, аналогічно до рівноваги сполук **22** та **23**.

Theory

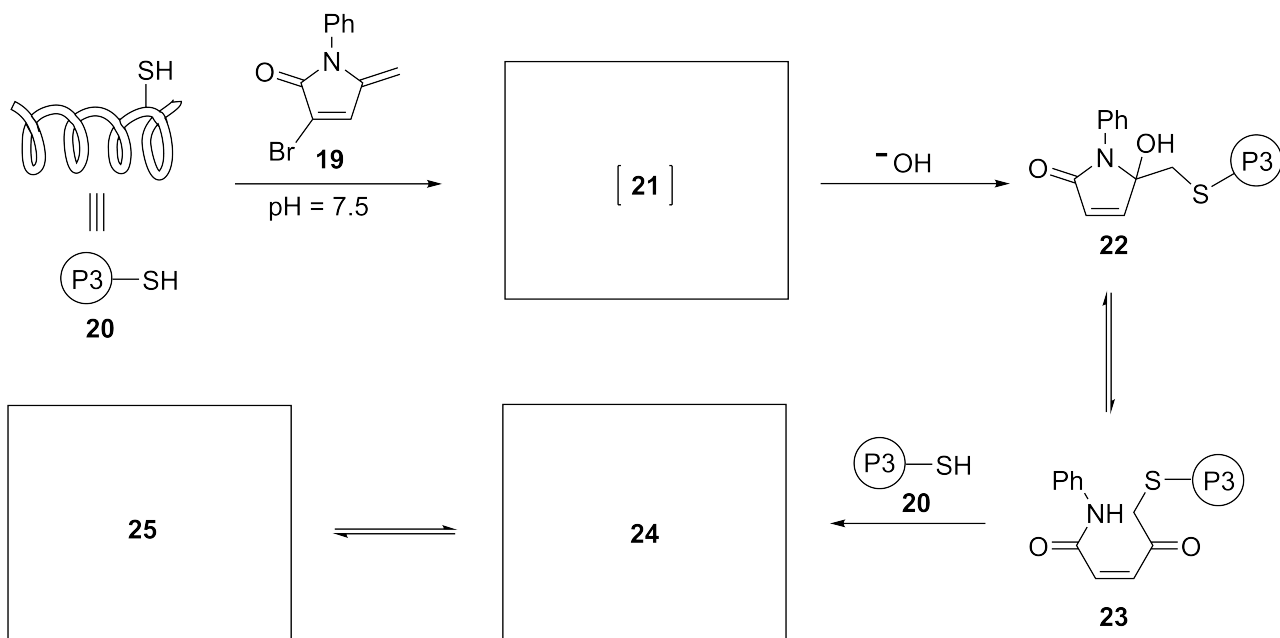


54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-7 Q-4

Q7-4

Ukrainian (Ukraine)



7.3 Намалюйте структури інтермедіату **21**, сполук **24** та **25**. Показувати стереохімію не обов'язково. 12.0 pt

Organic Molecules in Life

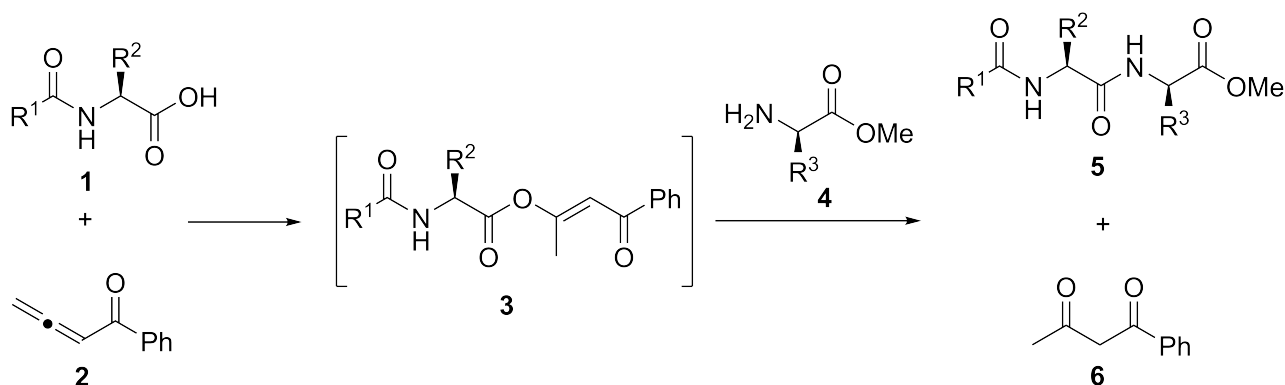
9% of the total				
Question	7.1	7.2	7.3	Total
Points	12	8	12	32
Score				

The synthesis of complex peptides and proteins is a challenging task. On September 17, 1965, Chinese scientists synthesized crystalline bovine insulin artificially for the first time, marking a crucial step in the journey of exploring the secret of life and opening the era of protein synthesis.

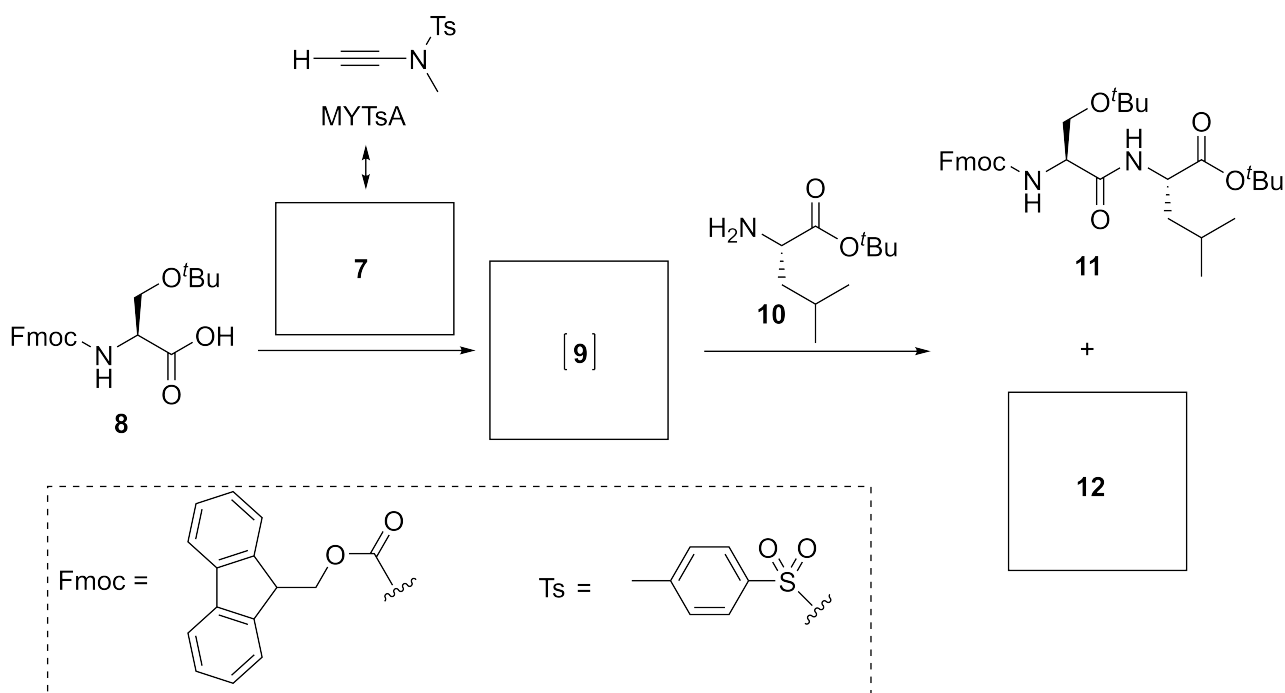


Stamp issued on the 50th anniversary (2015) of the first synthesis of crystalline bovine insulin

Coupling of carboxylic acid groups with amine groups to forge an amide bond is the most elementary reaction in the synthesis of peptides and proteins. Allenone **2** was reported to be able to activate the carboxylic acid **1** under mild reaction conditions forming the intermediate **3**. Intermediate **3** then reacts with amine **4** to give amide **5** with high yield, along with the byproduct **6**.



Similarly, *N*-ethynyl-*N*-methyl-*p*-toluenesulfonamide (MYTsA) with its major resonance structure **7** (involvement of Ts group is not considered) can activate carboxylic acid in the same way as allenone **2**.

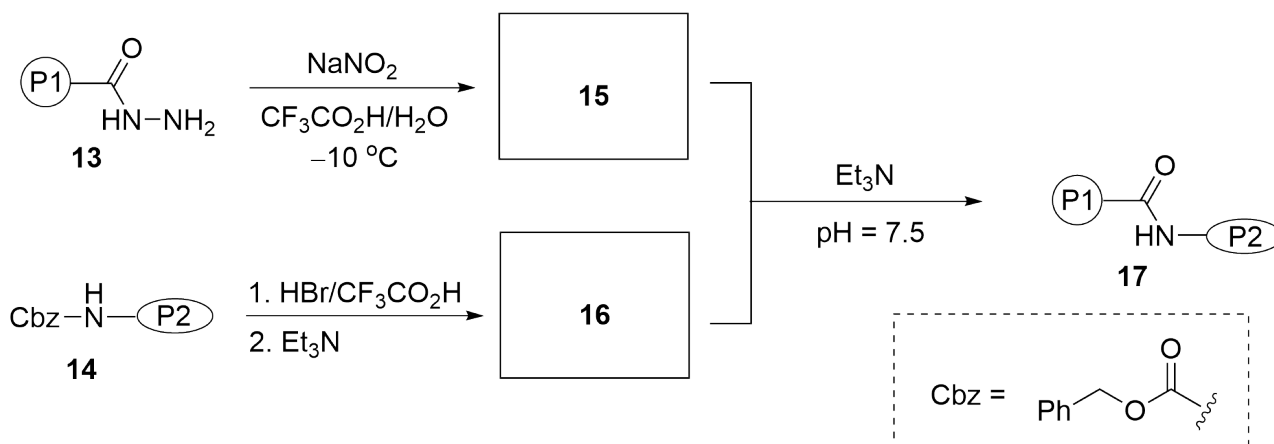


7.1 **Draw** the structures of **7**, intermediate **9** and compound **12**. Show the stereo- 12.0 pt
chemistry of any stereocenters.

As the length of peptide chain grows, formation of amide bonds becomes more difficult, and conventional condensation methods are not applicable in the synthesis of proteins. In the first synthesis of crystalline bovine insulin, a method based on the chemistry of acylhydrazine **13** was developed to achieve the challenging amide coupling between two peptides. As the following equations, compound **15** reacts



with **16** smoothly in the presence of triethylamine.

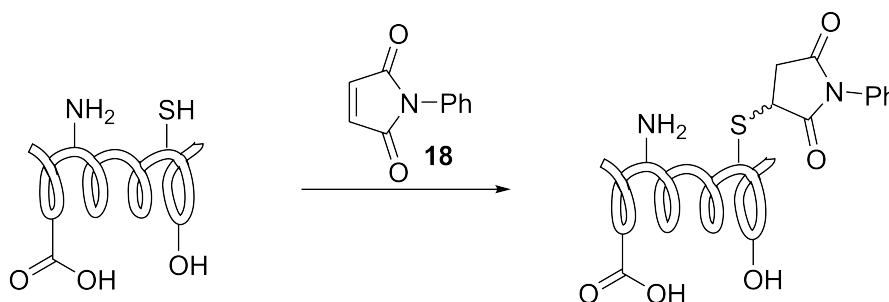


Note: P1, P2 = peptides

7.2 Draw the structures of compounds **15** and **16**.

8.0 pt

In addition to *de novo* synthesis, scientists can modify existing proteins. Although there are multiple reactive sites on the surface of protein, such as amino groups, thiol groups, and carboxyl groups, the most nucleophilic thiol groups are the preferred site when the protein is treated with electrophilic reagents such as *N*-phenyl maleimide **18** via Michael addition.



Under mild basic conditions (pH = 7.5), reagent **19** was proposed to react with the thiol group of protein **20** to give a neutral intermediate **21** which is attacked by hydroxide to give compound **22**. Compound **22** can equilibrate with an acyclic form **23**, and subsequently react with another protein **20**. The resulting major product can exist either in the acyclic form **24** or in the cyclic form **25** in a similar way as the equilibration between **22** and **23**.

Theory

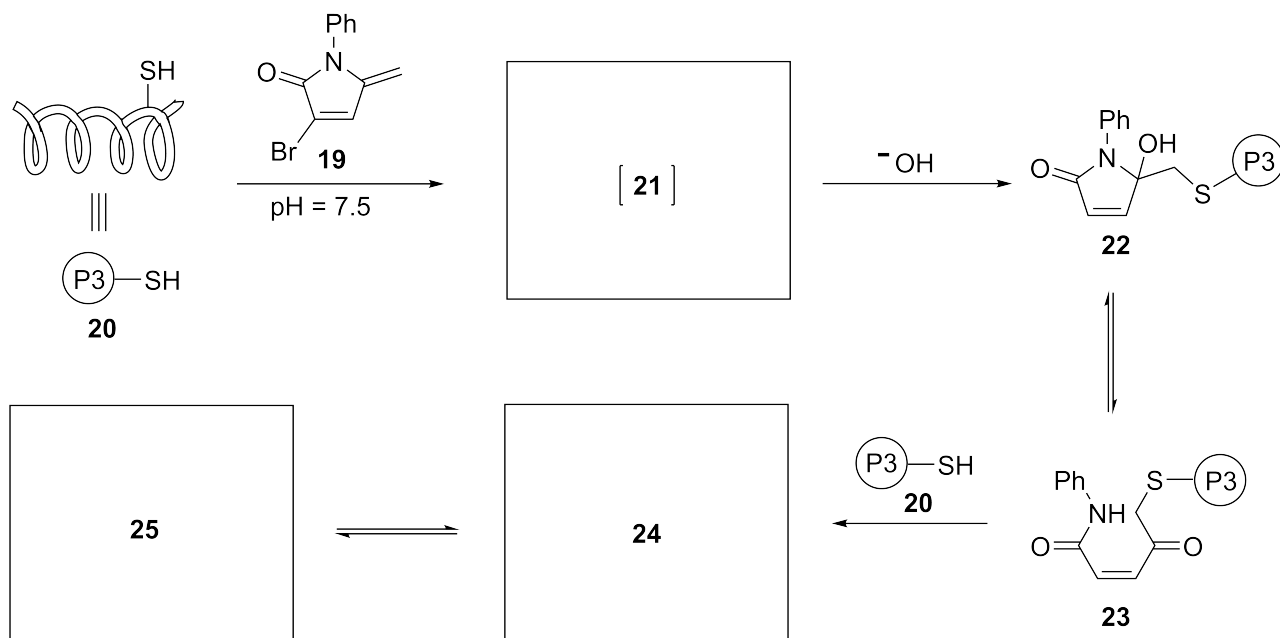


54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAINAN, CHINA

UKR-1 T-7 Q-4

Q7-4

English (Official)



7.3 **Draw** the structures of intermediate **21**, compounds **24** and **25**. Stereochemistry is not required. 12.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-7 A-1

A7-1

Ukrainian (Ukraine)

Органічні молекули в житті

9 балів				
Питання	7.1	7.2	7.3	Всього
Максимум очків	12	8	12	32
Оцінка				

7.1 (12.0 pt)

7 (4.0 pt)	9 (4.0 pt)	12 (4.0 pt)
------------	------------	-------------

7.2 (8.0 pt)

15 (4.0 pt)	16 (4.0 pt)
-------------	-------------

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-7 A-2

A7-2

Ukrainian (Ukraine)

7.3 (12.0 pt)

21 (4.0 pt)

24 (4.0 pt)

25 (4.0 pt)

UKR-1 T-8 C-1

UKR-1 T-8 C
Yaroslav Sekun

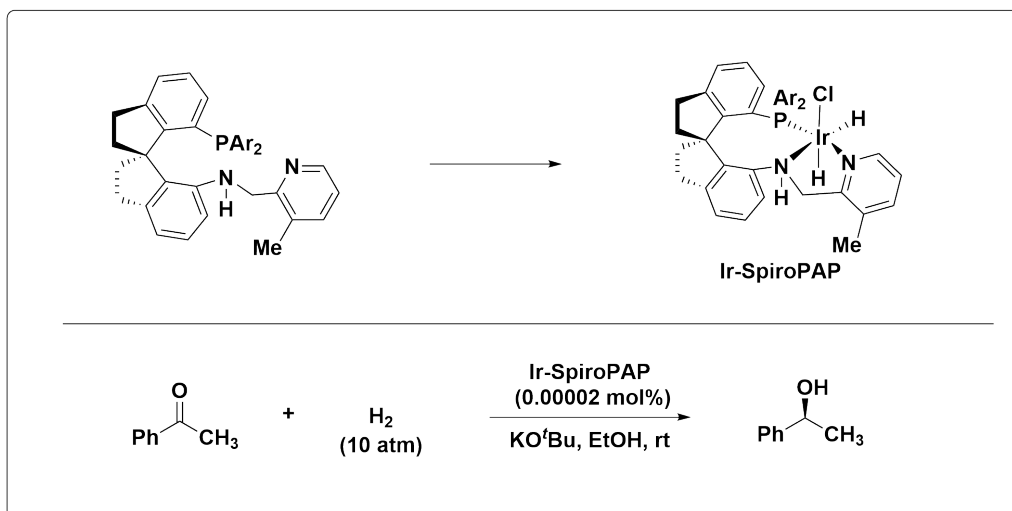
Theory
Amazing Chiral Spiro Catalyst
Cover sheet

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

Дивовижний хіральний спірокаталізатор

10 балів									
Питання	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Всього
Максимум очків	16	2	2	2	2	8	2	2	36
Оцінка									

Хіральні сполуки важливі для здоров'я людини, наприклад, понад 50% лікарських засобів, які зараз використовуються в клінічній практиці, є окремими енантіомерами хіральних молекул. Проте синтез хіральних молекул, що збагачені одним з енантіомерів, є великою проблемою. Команда професора Цзінь Чжоу з Нанкайського університету Китаю розробила серію хіральних спірокаталізаторів з високою активністю, що вивело ефективність асиметричного синтезу на новий рівень та широко застосовується у фармацевтичній промисловості. Ці каталізатори можуть досягати 99,9% ee та використовуватися в кількостях до 0,00002 моль %. Ці дослідження отримали першу премію Національного конкурсу у галузі природничих наук Китаю в 2019 року.

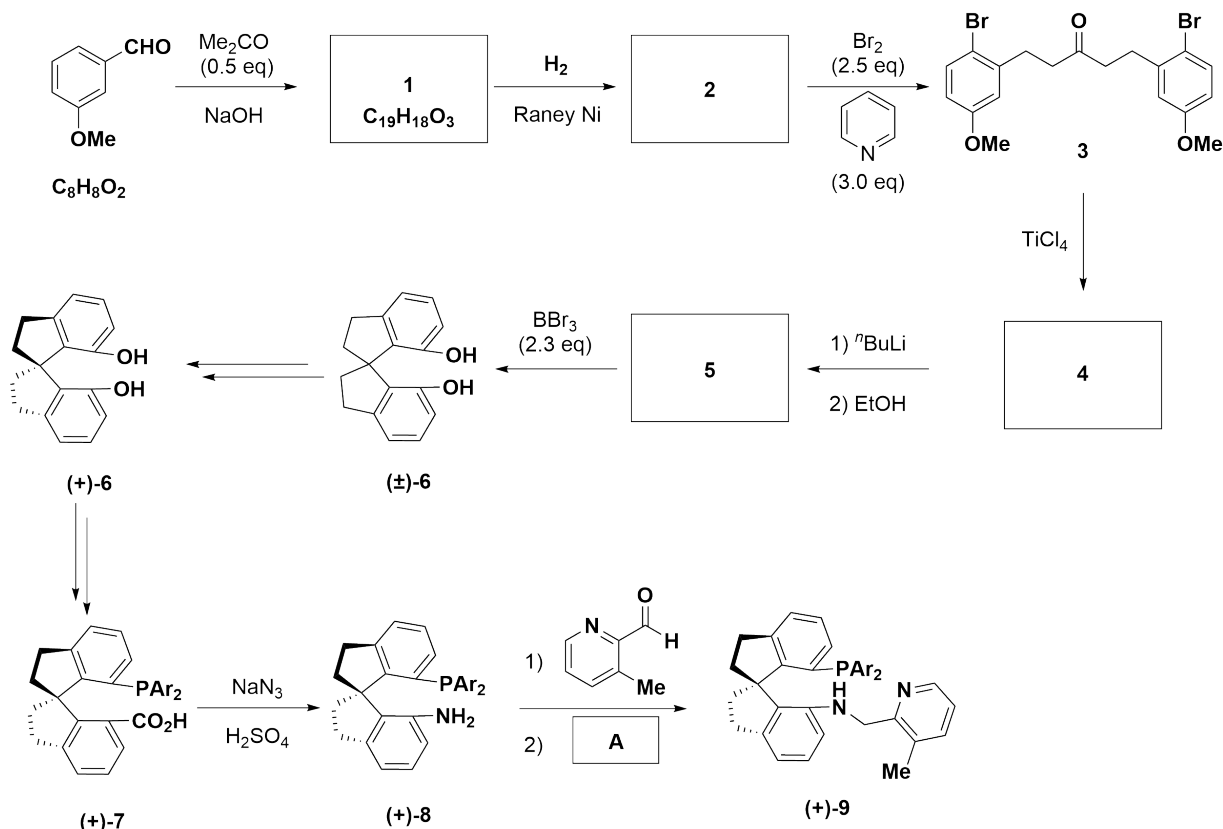


Примітка:

$\text{Ar} = 3, 5\text{-}(t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3$

Частина А

Синтетичний шлях до отримання хірального ліганду SpiroPAP наведено на наступній схемі.

**Примітка:**

eq = еквівалент

Ar = 3, 5- $(^tBu)_2C_6H_3$

8.1 Намалюйте структури **1**, **2**, **4**, **5**. (Стереохімією наведених речовин знехтуйте) 16.0 pt

8.2 З наведених нижче варіантів, оберіть реагент **A** який **НЕ** можна використувати для трансформації **8** у **9**? 2.0 pt

- (a) $NaBH(OAc)_3$
- (b) $NaBH_3CN$
- (c) NH_2NH_2 , $NaOH$
- (d) $NaBH_4$

Рацемічна спіросполука **6** реагує з (-)-ментилхлорформіатом (**10**) з утворенням сполук **11a** та **11b**, які можна розділити колонковою хроматографією з подальшим гідразінолізом та отримати оптично чисті сполуки (+)-**6** та (-)-**6**.

Theory

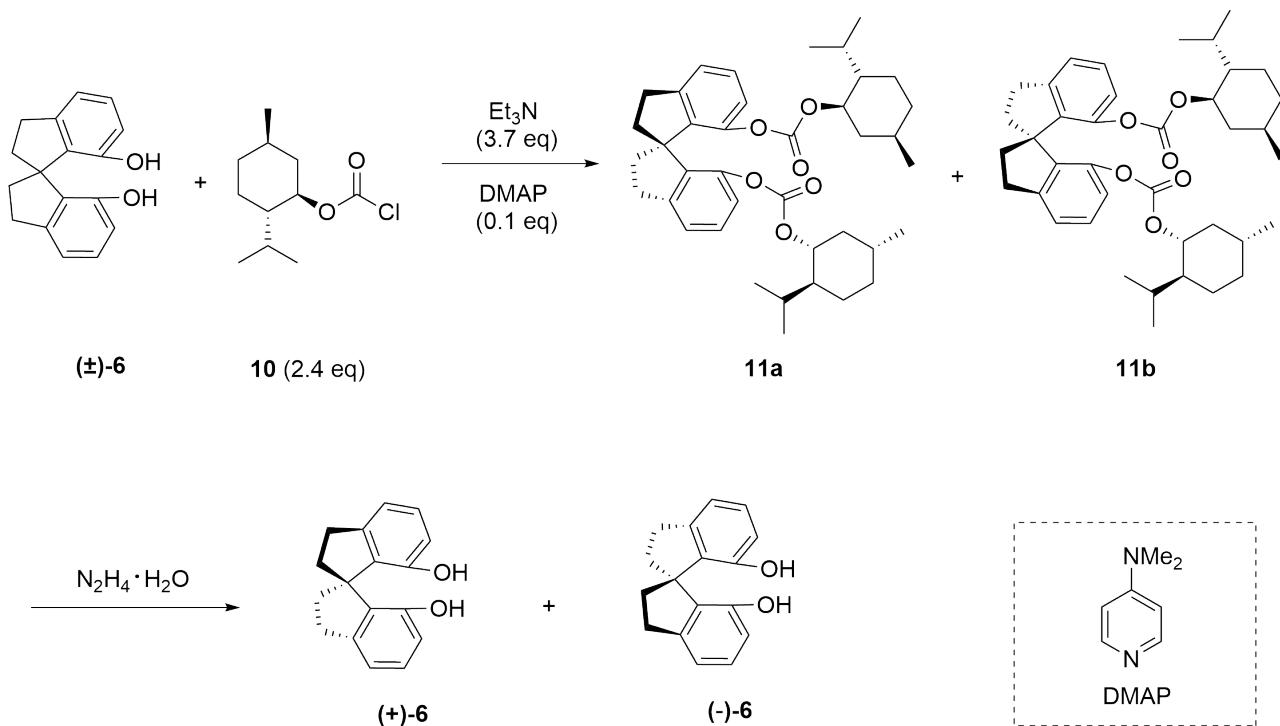


54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAINAN, CHINA

UKR-1 T-8 Q-3

Q8-3

Ukrainian (Ukraine)



Примітка:

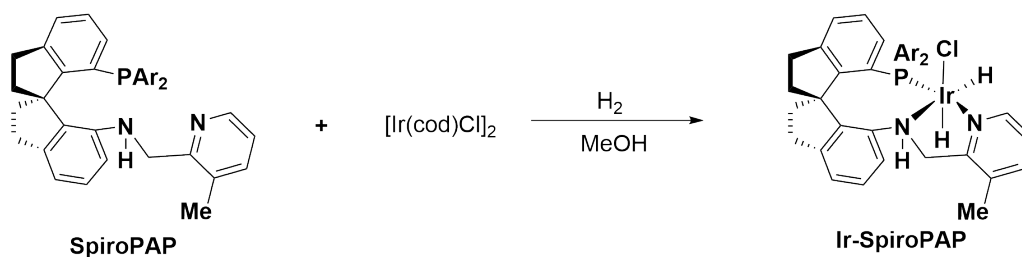
eq = еквівалент

8.3 З наведених нижче варіантів **оберіть** правильне твердження. 2.0 pt

- (a) Сполуки **11a** і **11b** є парою енантіомерів.
- (b) Сполуки **11a** і **11b** є парою діастереомерів.
- (c) Сполуки **11a** і **11b** є парою цис-транс-ізомерів.
- (d) Сполуки **11a** і **11b** є парою конформаційних ізомерів.

Частина В

Ir-SpiroPAP був отриманий реакцією SpiroPAP з $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (COD = циклоокта-1,5-дієн) у MeOH під дією водню, як показано на схемі нижче.





Примітка:

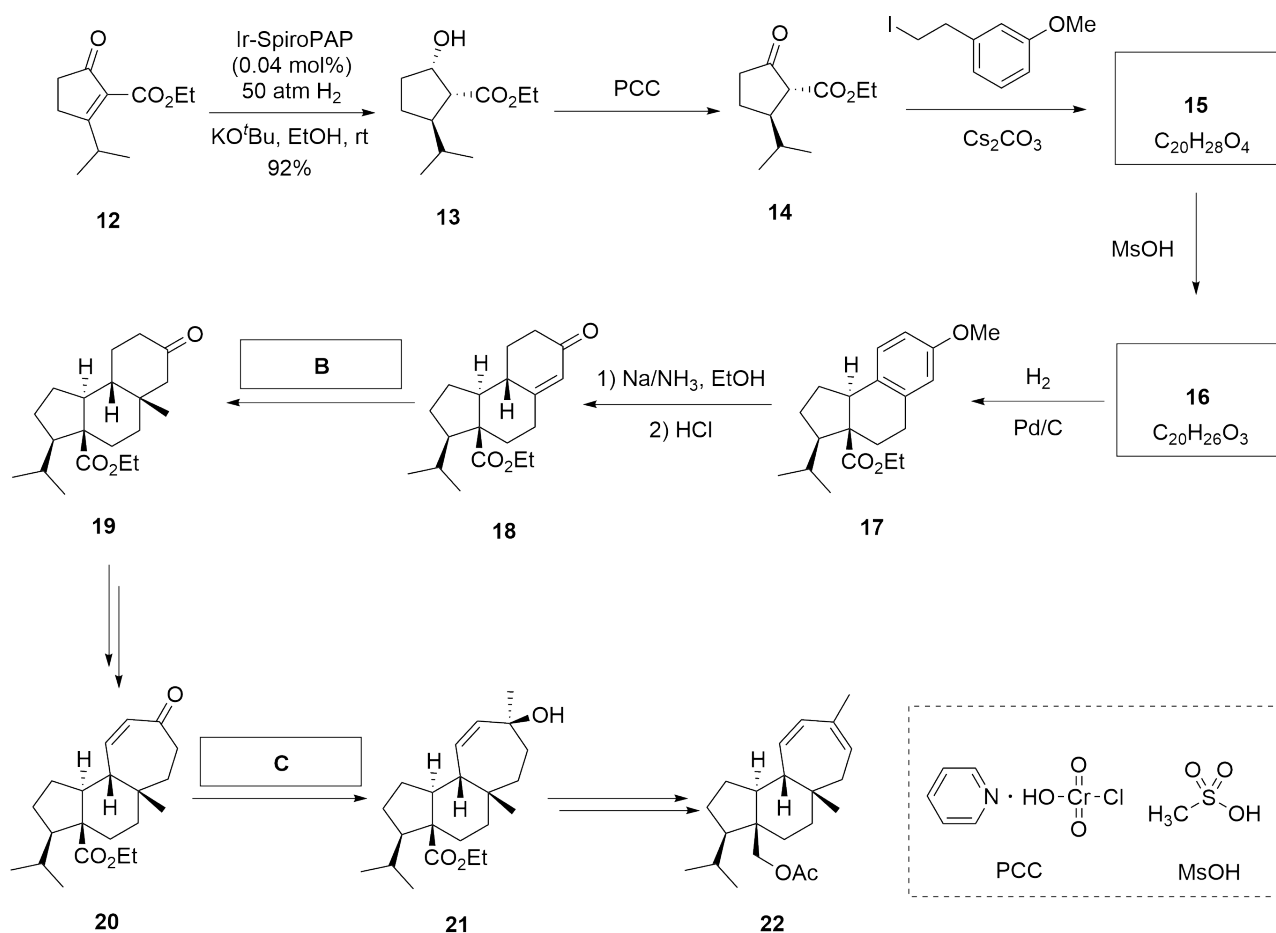
Ar = 3, 5-(^tBu)₂C₆H₃8.4 Наведіть ступінь окиснення Ir в каталізаторі Ir-SpiroPAP.

2.0 pt

8.5 Наведіть кількість валентних електронів на d-орбіталях для металу Ir в каталізаторі Ir-SpiroPAP.

2.0 pt

Хіральний спірокаталізатор Ir-SpiroPAP був використаний для асиметричного тотального синтезу дитерпену мулінанового типу (Mulinane-type diterpene) **22**, як показано на схемі нижче.

8.6 Наведіть структурні формули **15** і **16** з урахуванням відповідної стереохімії.

8.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-8 Q-5

Q8-5

Ukrainian (Ukraine)

8.7 З наведених нижче реагентів оберіть найкращий для використання на стадії **B**. 2.0 pt

- (a) MeLi/CeCl₃
- (b) MeLi/CuI
- (c) MePh₃P⁺I⁻, ⁿBuLi
- (d) Me₃S⁺I⁻, NaNH

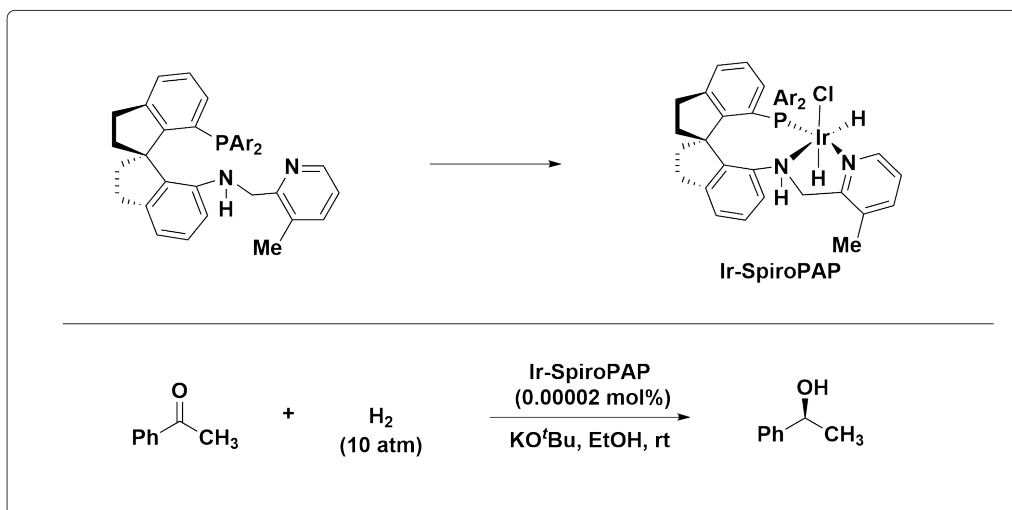
8.8 З наведених нижче реагентів оберіть найкращий для використання на стадії **C**. 2.0 pt

- (a) MeLi/CeCl₃
- (b) MeLi/CuI
- (c) MePh₃P⁺I⁻, ⁿBuLi
- (d) Me₃S⁺I⁻, NaNH

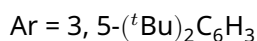
Amazing Chiral Spiro Catalyst

10% of the total									
Question	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Total
Points	16	2	2	2	2	8	2	2	36
Score									

Chiral compounds are important for human health, for example, more than 50% of the medicines currently in clinical use are single enantiomers of chiral molecules. However, synthesizing chiral molecules in enantio-enriched form is a great challenge. Professor Qilin Zhou's team in Nankai University in China developed a series of chiral spiro catalysts with high activity, raising the efficiency of asymmetric synthesis to a new height, and being widely used in the pharmaceutical industry. These catalysts can give up to (reach up to) 99.9% ee and can be used down to 0.00002 mol% loading. This research result won the first prize of the 2019 National Natural Science Award of China.

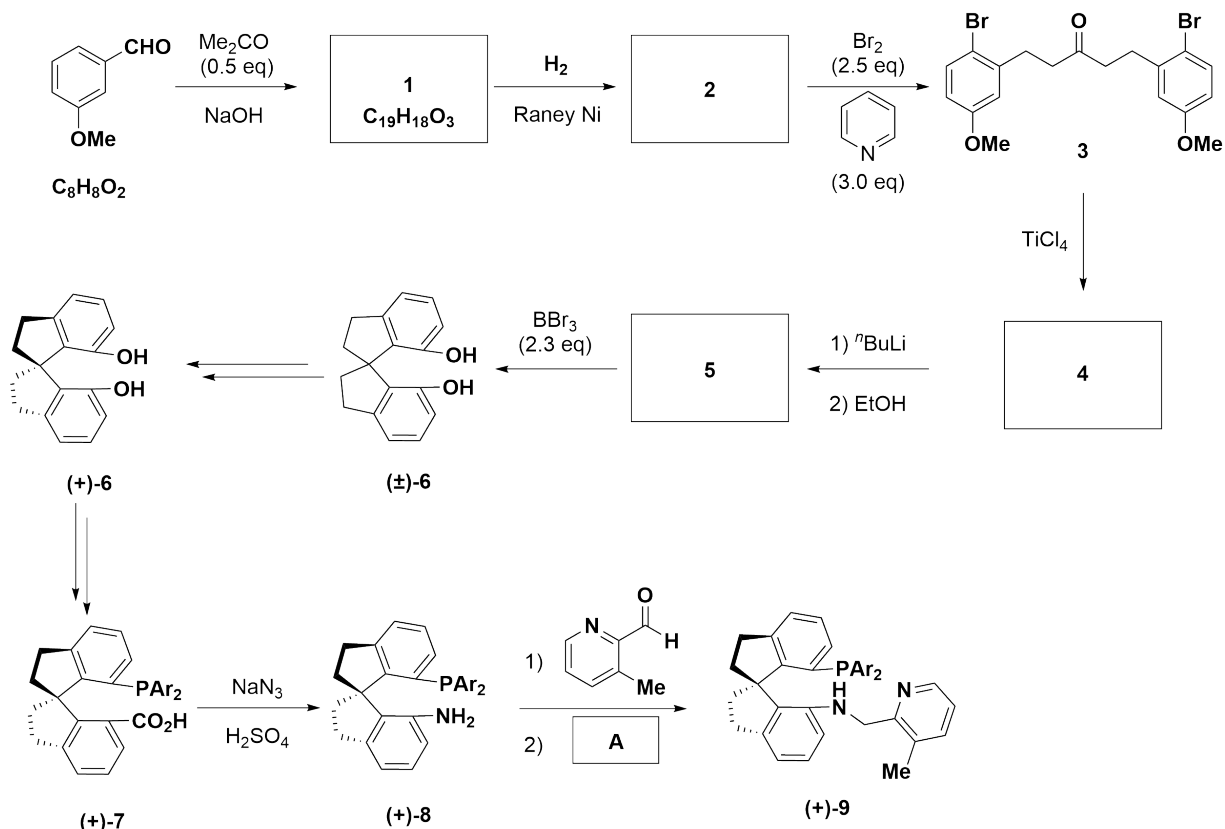


Note:



Part A

The synthetic route of the chiral ligand SpiroPAP is shown in the following scheme.

**Note:**

eq = equivalent

 $Ar = 3, 5-(^tBu)_2C_6H_3$ **8.1** **Draw** the structures of **1**, **2**, **4**, **5**. (Stereochemistry is not considered)

16.0 pt

8.2 From the following reagents, **which** reagent **A** can **NOT** be used for the trans-formation of **8** to **9**? 2.0 pt

- (a) $NaBH(OAc)_3$
- (b) $NaBH_3CN$
- (c) $NH_2NH_2, NaOH$
- (d) $NaBH_4$

The racemic spiro compound **6** reacts with (-)-menthyl chloroformate (**10**) to generate compounds **11a** and **11b**, which can be separated by column chromatography, followed by hydrazinolysis to obtain optically pure (+)-**6** and (-)-**6**.

Theory

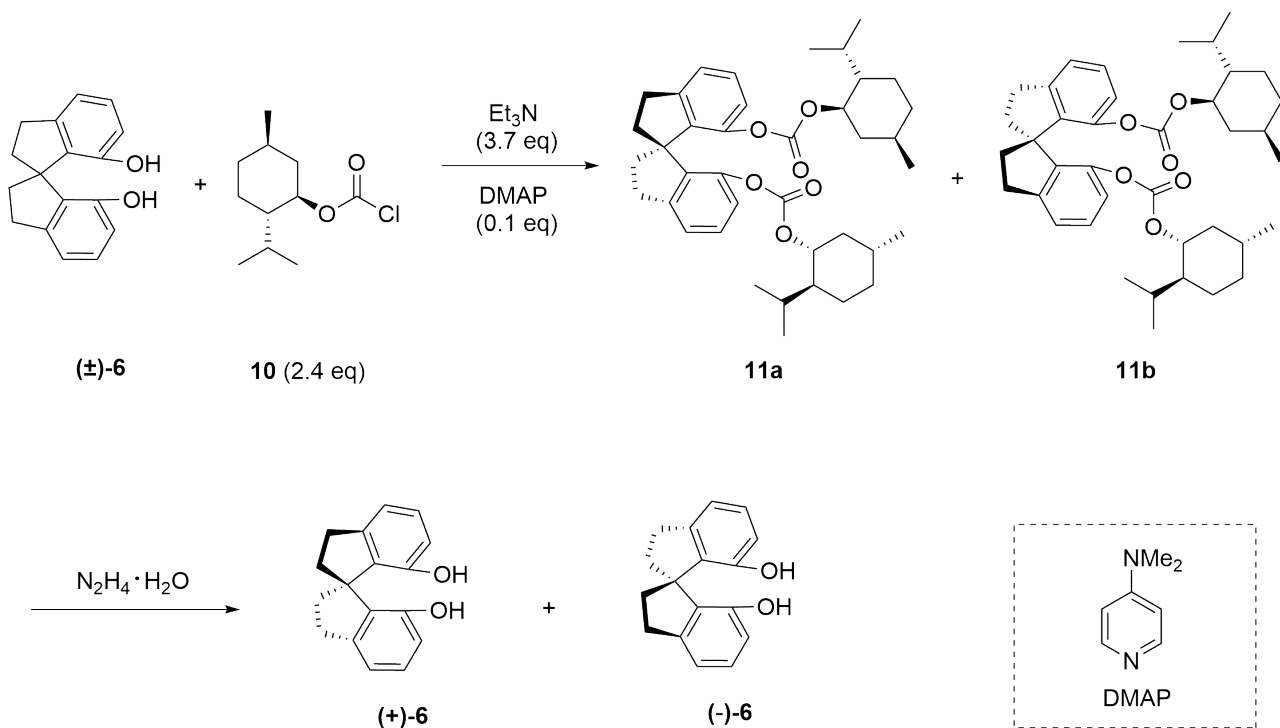


54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAINAN, CHINA

UKR-1 T-8 Q-3

Q8-3

English (Official)



Note:

eq = equivalent

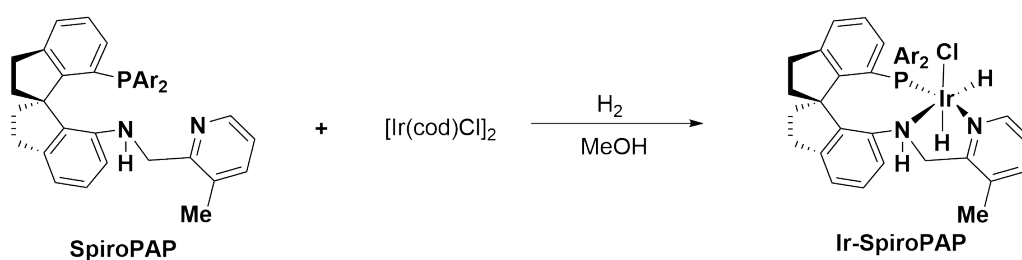
8.3 Choose the correct statement below.

2.0 pt

- (a) Compounds **11a** and **11b** are a pair of enantiomers.
- (b) Compounds **11a** and **11b** are a pair of diastereomers.
- (c) Compounds **11a** and **11b** are a pair of *cis-trans* isomers.
- (d) Compounds **11a** and **11b** are a pair of conformational isomers.

Part B

The Ir-SpiroPAP was prepared by reaction of SpiroPAP with $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod is cycloocta-1,5-diene) in MeOH under hydrogen as shown below.



Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAISHAN, CHINA

UKR-1 T-8 Q-4

Q8-4

English (Official)

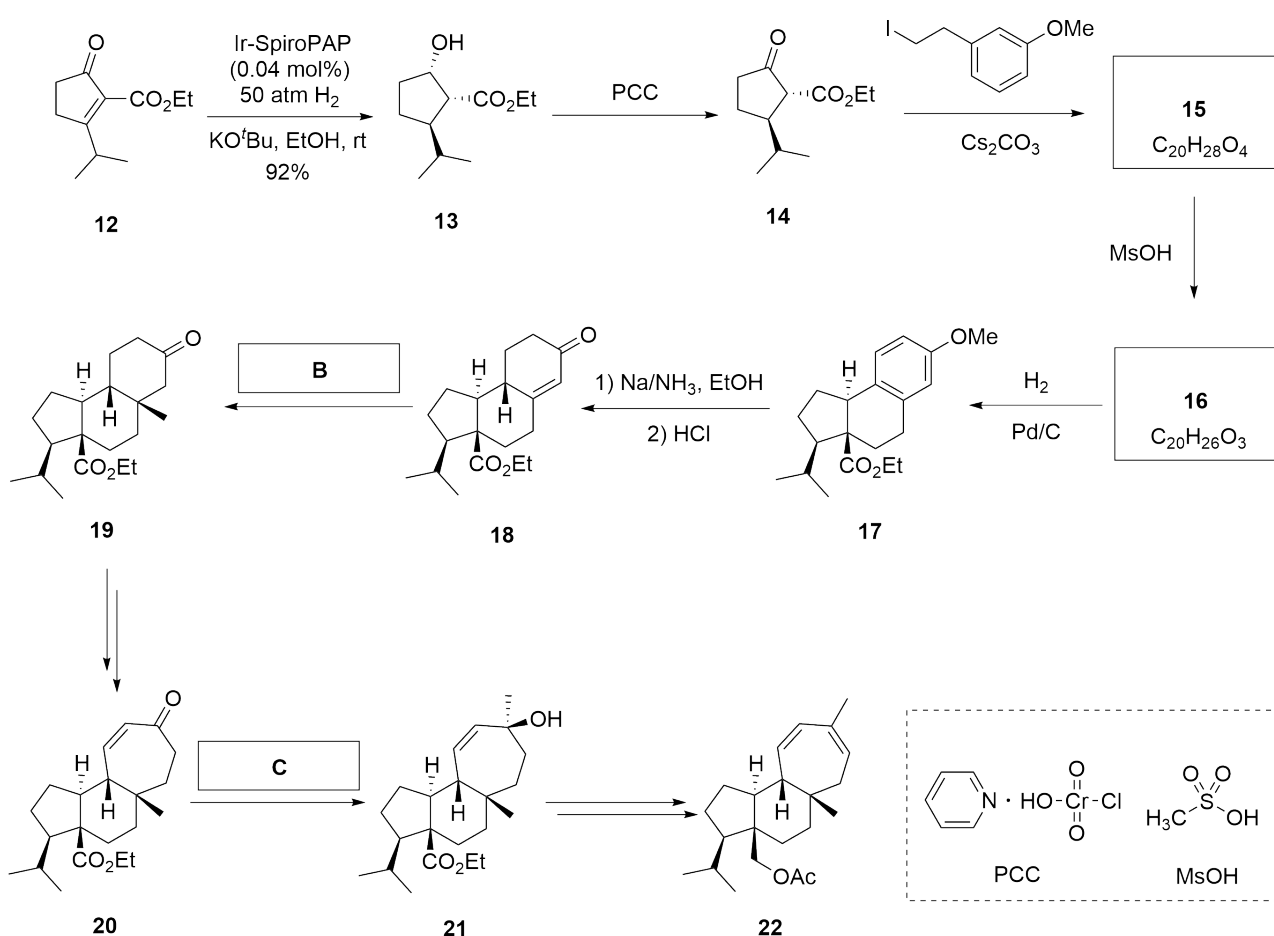
Note:

Ar = 3, 5-(^tBu)₂C₆H₃

8.4 Write the oxidation number of Ir in the catalyst Ir-SpiroPAP. 2.0 pt

8.5 Write the number of valence electrons of d orbitals for metal Ir in the catalyst Ir-SpiroPAP. 2.0 pt

The chiral spiro catalyst Ir-SpiroPAP was used for the asymmetric total synthesis of Mulinane-type diterpene **22** as shown below.



8.6 Draw the structures of **15** and **16**, including the appropriate stereochemistry. 8.0 pt

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-8 Q-5

Q8-5

English (Official)

- 8.7** From the following reagents, **choose** the best for **B**. 2.0 pt
- (a) MeLi/CeCl₃
 - (b) MeLi/CuI
 - (c) MePh₃P⁺I⁻, ⁿBuLi
 - (d) Me₃S⁺I⁻, NaH

- 8.8** From the following reagents, **choose** the best for **C**. 2.0 pt
- (a) MeLi/CeCl₃
 - (b) MeLi/CuI
 - (c) MePh₃P⁺I⁻, ⁿBuLi
 - (d) Me₃S⁺I⁻, NaH

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-8 A-1

A8-1

Ukrainian (Ukraine)

Дивовижний хіральний спірокаталізатор

10 балів									
Питання	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Всього
Максимум очків	16	2	2	2	2	8	2	2	36
Оцінка									

Частина А

8.1 (16.0 pt)

1(4.0 pt)

2(4.0 pt)

4(4.0 pt)

5(4.0 pt)

8.2 (2.0 pt)

[] (a)

[] (b)

[] (c)

[] (d)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-8 A-2

A8-2

Ukrainian (Ukraine)

8.3 (2.0 pt)

[] (a) [] (b) [] (c) [] (d)

Частина В

8.4 (2.0 pt)

8.5 (2.0 pt)

8.6 (8.0 pt)

15(4.0 pt)

16(4.0 pt)

8.7 (2.0 pt)

[] (a) [] (b) [] (c) [] (d)

8.8 (2.0 pt)

[] (a) [] (b) [] (c) [] (d)

UKR-1 T-9 C-1

UKR-1 T-9 C
Yaroslav Sekun

Theory
Total Synthesis of Capitulactone
Cover sheet

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

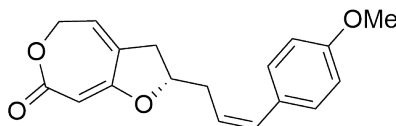
Повний синтез Capitulactone

9 балів					
Питання	9.1	9.2	9.3	9.4	Всього
Максимум очків	24	2	16	2	44
Оцінка					

Рослина *Curculigo capitulata* росте в Південному Китаї і вже давно використовується в традиційній китайській фітотерапії для лікування багатьох захворювань. Capitulactone (**1**) був виділений з коренів *Curculigo capitulata*. Його структуру з абсолютною конфігурацією було однозначно встановлено на основі спектроскопічних даних та повного синтезу.

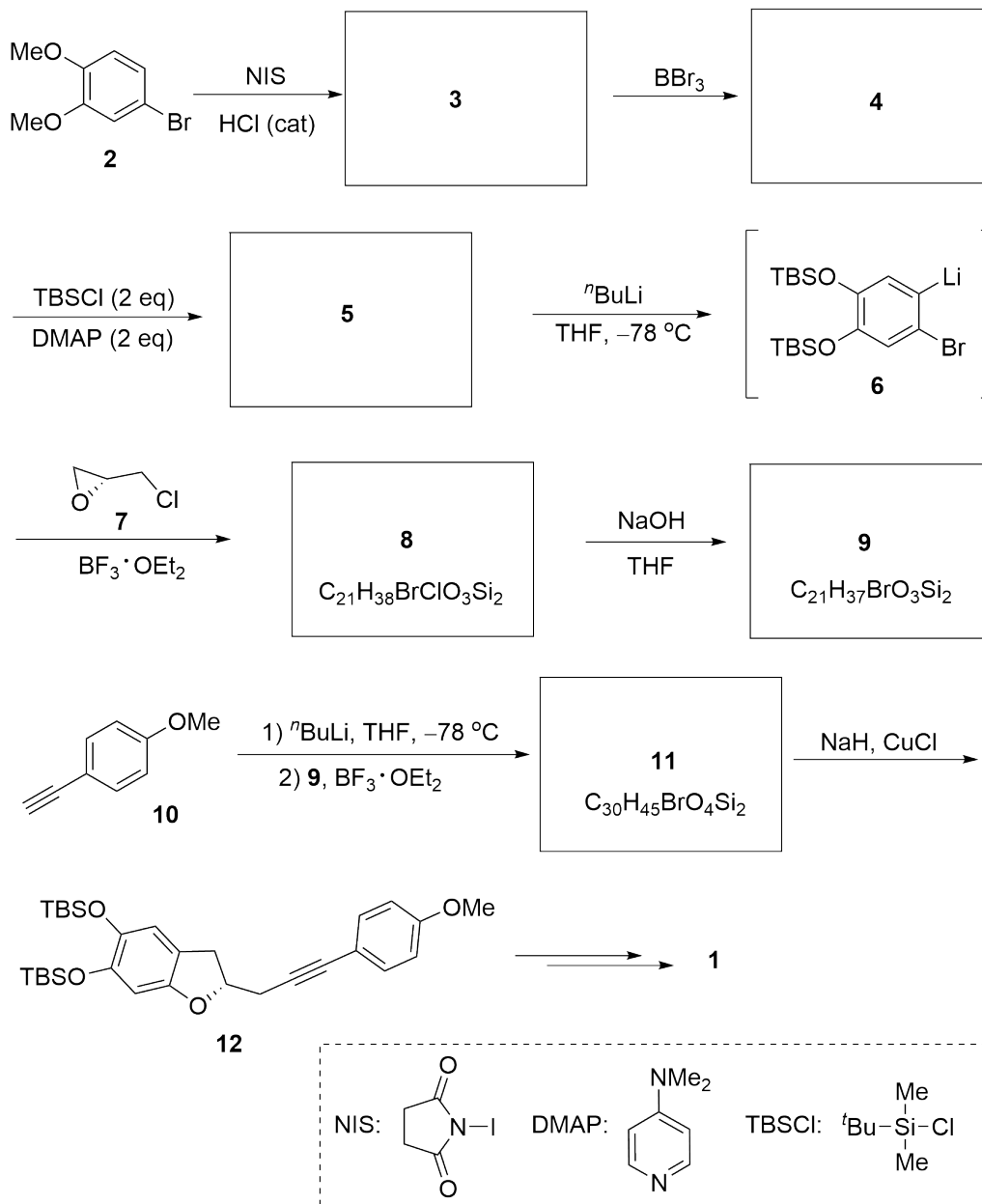


Curculigo capitulata



Capitulactone (**1**)

Повний синтез **1** відбувається через ключову проміжну сполуку **12**, а починається з йодування комерційно доступного 4-бромвератролу **2**, як показано на схемі нижче.



Примітка:

cat = каталізатор

eq = еквівалент

9.1 **Намалюйте** структури сполук **3-5**, **8**, **9** і **11** з вказівкою стереохімії всіх стереоцентрів. 24.0 pt

Theory



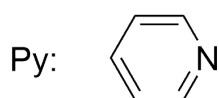
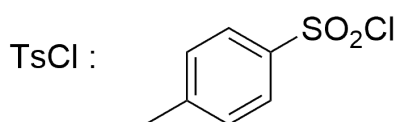
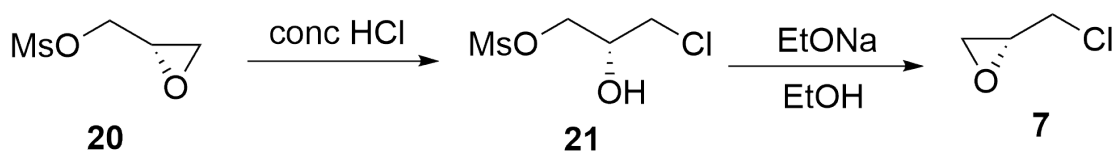
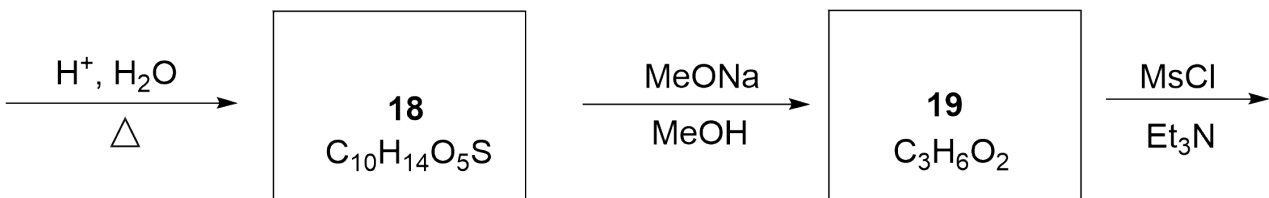
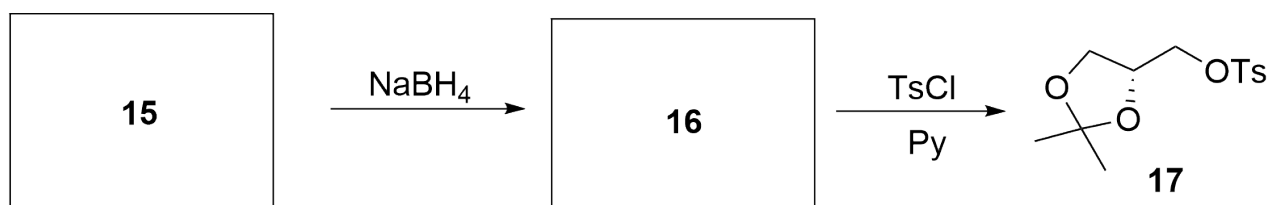
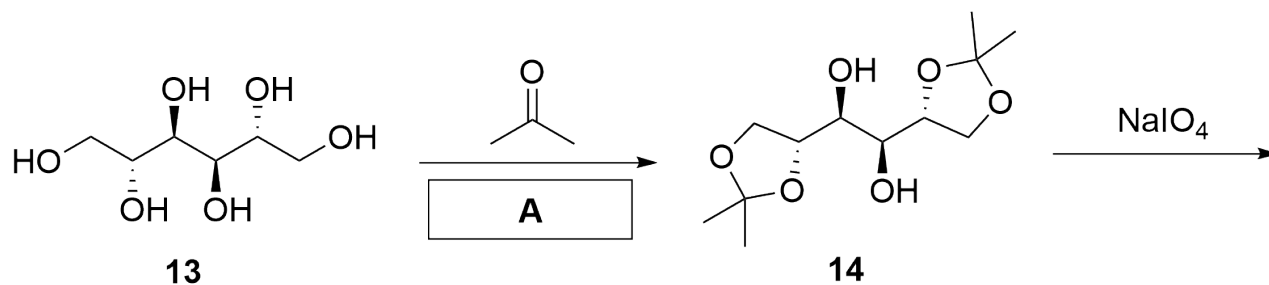
54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAINAN, CHINA

UKR-1 T-9 Q-3

Q9-3

Ukrainian (Ukraine)

(R)-Епіхлоргідрин (**7**) отримували з (+)-маніту (**13**) так як показано на схемі нижче.



Примітка:

eq = еквівалент

conc = концентрована

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-9 Q-4

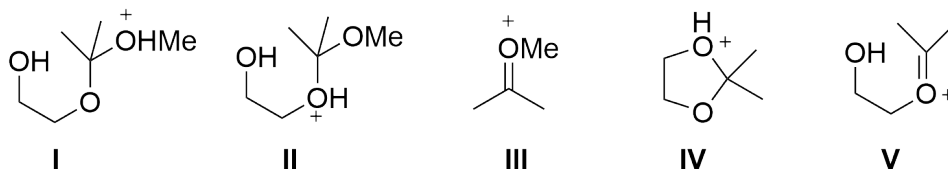
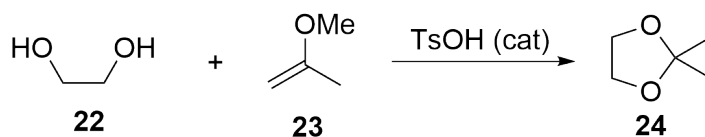
Q9-4

Ukrainian (Ukraine)

- 9.2** З наведених нижче реагентів **виберіть** той, який є найкращими для **A**. 2.0 pt
- (a) Піридин
(b) 5% KOH/H₂O
(c) 1% HCl/H₂O
(d) Безводний ZnCl₂

- 9.3** **Намалюйте** структури проміжних продуктів **15**, **16**, **18** та **19** з вказівкою стереохімії всіх стереоцентрів. 16.0 pt

Дікеталь **14** також можна отримати обробкою (+)-маніту (**13**) 2-метоксипропенном (**23**) у присутності каталітичної кількості толуенсульфонової кислоти (TsOH) у безводному толуолі. Модельна реакція показана нижче.



- 9.4** Запропонований механізм цієї реакції включає ключові інтермедіати (**I-V**), як показано вище. **Оберіть** правильний порядок утворення ключових інтермедіатів у ході цієї реакції. 2.0 pt
- (a) **I, II, III, IV, V**
(b) **III, II, I, V, IV**
(c) **III, I, II, IV, V**
(d) **III, I, II, V, IV**

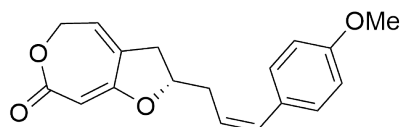
Total Synthesis of Capitulactone

9% of the total					
Question	9.1	9.2	9.3	9.4	Total
Points	24	2	16	2	44
Score					

The plant of *Curculigo capitulata* grows in the Southern China and has long been used in traditional Chinese herbal medicine for the treatment of many diseases. Capitulactone (**1**) was isolated from the roots of *Curculigo capitulata*. Its structure with absolute configuration was unambiguously established by a combination of spectroscopic data and total synthesis.

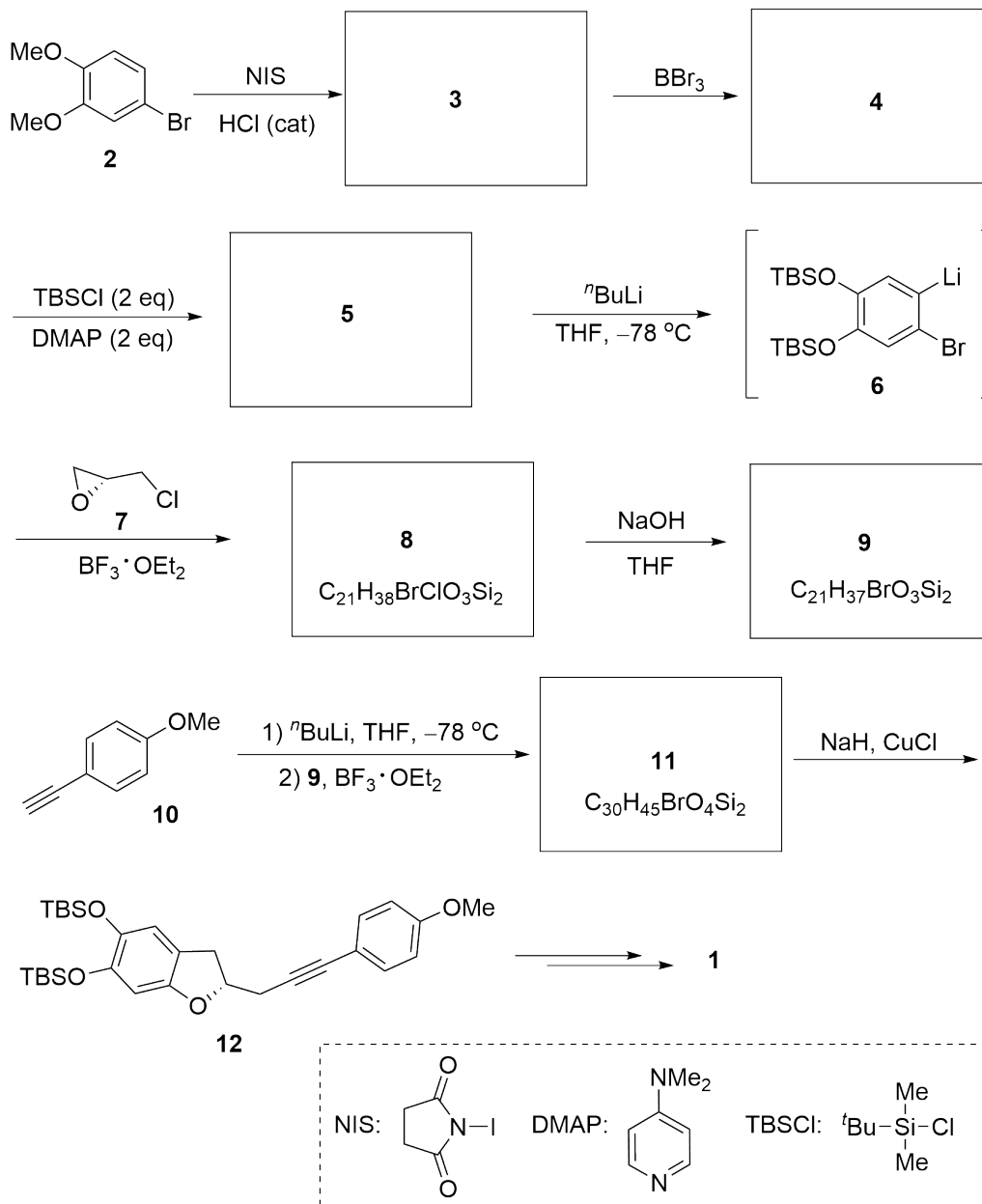


Curculigo capitulata



Capitulactone (**1**)

The total synthesis of **1** began with the iodination of commercially available 4-bromoveratrole **2** through a key intermediate **12** as shown in the following scheme.

**Note:**

cat = catalyst

eq = equivalent

9.1 **Draw** the structures of compounds **3-5**, **8**, **9** and **11** and show the stereochemistry of any stereocenters. 24.0 pt

Theory



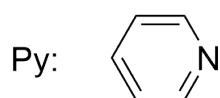
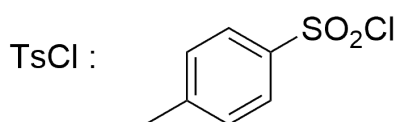
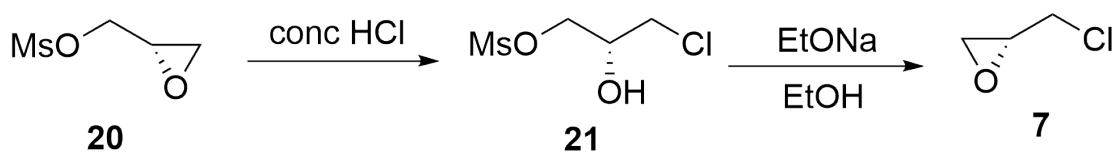
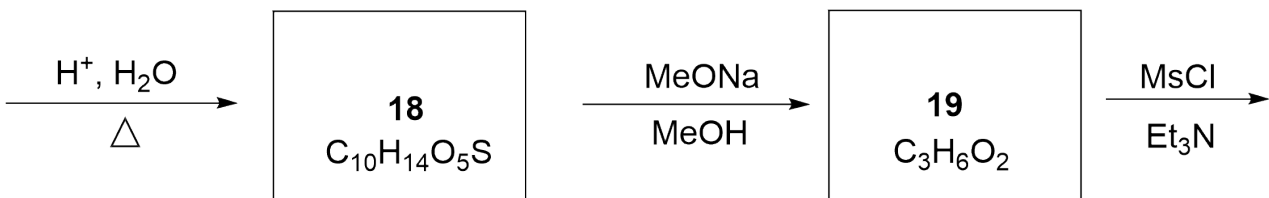
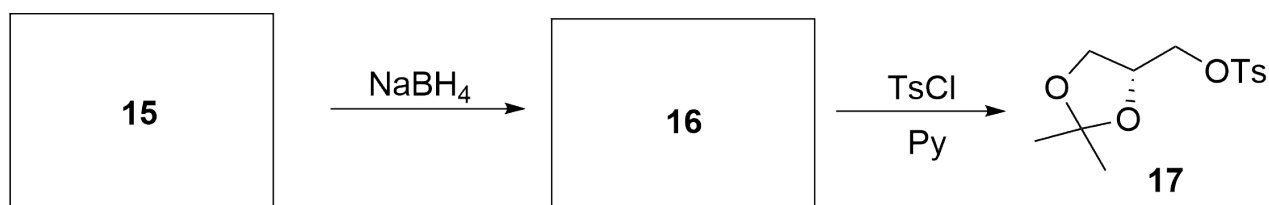
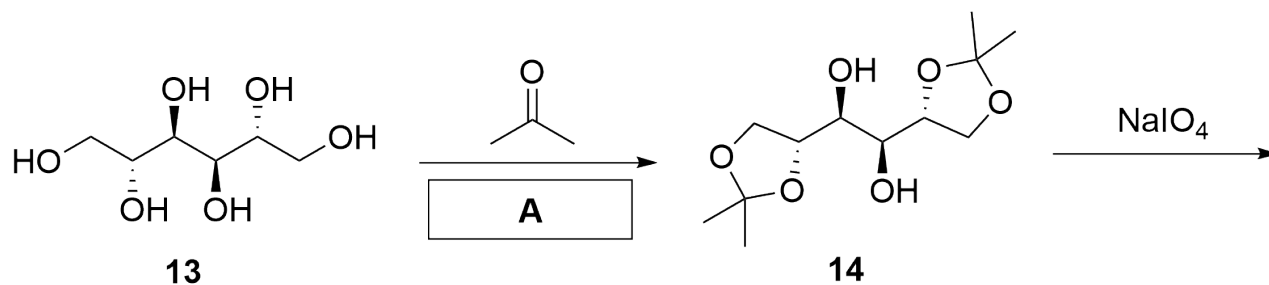
54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAINAN, CHINA

UKR-1 T-9 Q-3

Q9-3

English (Official)

(*R*)-Epichlorohydrin (**7**) was prepared from (+)-mannitol (**13**) through a route as shown below.



Note:

eq = equivalent

conc = concentrated

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-9 Q-4

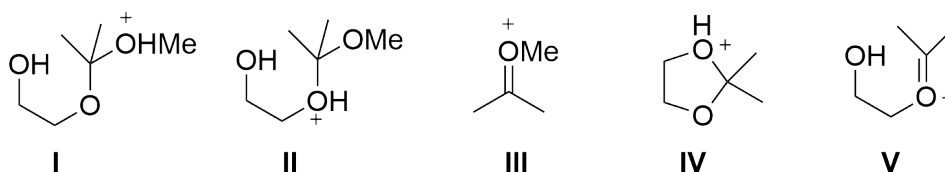
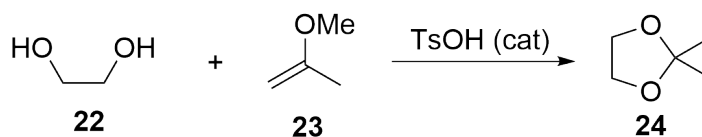
Q9-4

English (Official)

- 9.2** From the following conditions, **choose** the best for **A**. 2.0 pt
- (a) Pyridine
 - (b) 5% KOH/H₂O
 - (c) 1% HCl/H₂O
 - (d) Anhydrous ZnCl₂

- 9.3** **Draw** the structures of intermediate products **15**, **16**, **18** and **19** and show the stereochemistry of any stereocenters. 16.0 pt

The diketal **14** can also be prepared by treating (+)-mannitol (**13**) with 2-methoxypropene (**23**) in the presence of catalytic amount of toluenesulfonic acid (TsOH) in anhydrous toluene. The model reaction is shown below.



- 9.4** The proposed mechanism for this reaction involves key intermediates (**I-V**) as shown above, **choose** the correct order of the formation of the key intermediates during the reaction process. 2.0 pt
- (a) **I, II, III, IV, V**
 - (b) **III, II, I, V, IV**
 - (c) **III, I, II, IV, V**
 - (d) **III, I, II, V, IV**

**Повний синтез Caritulactone**

9 балів					
Питання	9.1	9.2	9.3	9.4	Всього
Максимум очків	24	2	16	2	44
Оцінка					

9.1 (24.0 pt)**3 (4.0 pt)****4 (4.0 pt)****5 (4.0 pt)****8 (4.0 pt)**

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIPEI, CHINA

UKR-1 T-9 A-2

A9-2

Ukrainian (Ukraine)

9.1 (cont.)

9 (4.0 pt)

11(4.0 pt)

9.2 (2.0 pt)

(a)

(b)

(c)

(d)

Theory



54th IChO 2022
International Chemistry Olympiad
TAIJIAN, CHINA

UKR-1 T-9 A-3

A9-3

Ukrainian (Ukraine)

9.3 (16.0 pt)

15 (4.0 pt)

16 (4.0 pt)

18 (4.0 pt)

19 (4.0 pt)

9.4 (2.0 pt)

[] (a)

[] (b)

[] (c)

[] (d)