



Загальні інструкції

- Цей комплект містить **10 задач**.
- Кожен сигнал супроводжується дзвоником.
- Ви можете починати роботу лише після команди "**СТАРТ**". У вас буде **5 годин** на виконання завдань цього туру.
- Всі розв'язки повинні бути записані ручкою у відповідні поля для відповідей на **листах відповідей**. Використовуйте зворотню сторону аркушів із завданнями як чернетки. Пам'ятайте, що відповіді, написані поза полем для відповідей, не оцінюються.
- За потреби запишіть відповідні розрахунки у відповідні поля. Повні бали будуть нараховані за правильні відповіді лише якщо вони підтверджені відповідними судженнями/розрахунками.
- Для запитань з кількома варіантами відповіді, **якщо ви хочете змінити свою відповідь**, повністю замалюйте квадратик, а потім створіть **новий квадрат поруч із ним**.
- Використовуйте лише ті ручки та калькулятор, який вам видано.
- Офіційна англійська версія буклету завдань може бути надана вам за запитом і служить лише для роз'яснення незрозуміlostей.
- Спостерігачі оголосять попередження за **30 хвилин** до команди "**СТОП**".
- Ви повинні негайно припинити свою роботу після оголошення команди "**СТОП**". Якщо ви не припините написання відповідей після цієї команди, результати туру будуть анульовані.
- Коли спостерігач скаже вам це зробити, покладіть **усі аркуші** ваших листів відповідей назад у конверт. **Не заклеюйте** конверт.
- Вам заборонено залишати своє робоче місце без дозволу. Якщо вам потрібна будь-яка допомога, підніміть відповідну картку невербального спілкування (визначення дивіться у таблиці нижче).
- Не малюйте нічого в QR-кодах та поруч з ними.

		
Мені потрібно в туалет, перекусити або зробити перерву	Мені потрібно перезаповнити пляшку з водою	Для уточнення мені потрібна офіційна Англomовна версія завдань

Визначення для карт невербального спілкування.

УДАЧІ!

DELEGATION PRINT

Завдання та Інформація про Оцінювання

	Назва	Кількість сторінок завдань	Кількість сторінок листів відповідей	Максимум	Кількість балів
1	Молекулярна візуалізація	3	4	22	5
2	Електрохімічне відновлення CO ₂	4	5	33	5
3	Штучний фотосинтез	4	6	29	6
4	Фторовані та Гіпервалентні	6	4	34	6
5	Гідродесульфування	3	4	34.5	7
6	З Метану в Метанол!	3	5	32	7
7	Ферментативна кінетика	3	5	34	7
8	Реакція Назарова	3	3	31	5
9	Електроліз в Органічному Синтезі	6	5	29	6
10	Швейцарія - Країна Мрій і Фармацевтики))!	6	4	39	6
Всього					60

Фізичні сталі та рівняння

Сталі

Стала Планка	$h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж с
Стала Больцмана	$k_B = 1.381 \cdot 10^{-23}$ кг м ² с ⁻² К ⁻¹
Швидкість світла	$c = 2.998 \cdot 10^8$ м с ⁻¹
Елементарний заряд	$e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл
Стала Авогадро	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Універсальна газова стала	$R = 8.314$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
Стала Фарадея	$F = 9.648 \cdot 10^4$ Кл/моль
Стандартний тиск	$p_0 = 1 \cdot 10^5$ Па = 1 бар
СВЕ:	Стандартний водневий електрод ($p = 1$ бар)
Електронвольт	1 eV = $1.602 \cdot 10^{-19}$ Дж
Електричний заряд та Ток	1 Кл = 1 А · 1 с
Абсолютний нуль	0 К = -273.15 °С
Ангстрем	1 Å = 10^{-10} м
піко (р)	10^{-12}
нано (н)	10^{-9}
мікро (μ)	10^{-6}
мілі (м)	10^{-3}
санті (с)	10^{-2}
деци (д)	10^{-1}
кіло (к)	10^3
Мега (М)	10^6
Гіга (Г)	10^9
Тера (Т)	10^{12}
Пі (π)	$\pi = 3.141592 \dots$
Число Ейлера	$e = 2.718281 \dots$

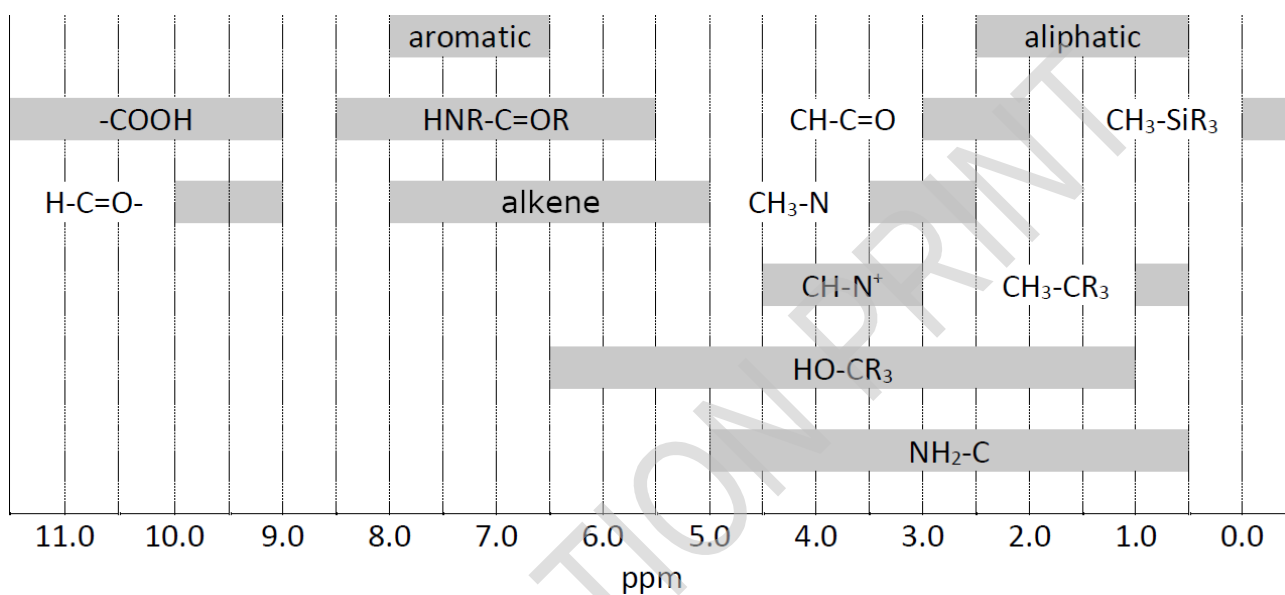
Рівняння

Рівняння стану ідеального газу	$pV = nRT = Nk_B T$
Вільна енергія Гіббса	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
	$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -nFE_{cell}^\circ$ де n - кількість електронів
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Коефіцієнт реакції Q для реакції: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Рівняння Нернста	$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$
Електричний струм	$I = Q/t$
Рівняння Фарадея	$I \cdot t = n \cdot z \cdot F$
Енергія заряду q в електричному полі	$E = k \frac{q_1 q_2}{d}$
Рівняння Арреніуса	$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$
Рівняння Бугера-Ламберта-Бера	$A = \log(I_0/I_1) = \varepsilon \cdot l \cdot c$
Рівняння Гендерсона-Хассельбаха	$pH = pK_a + \log\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$
Енергія фотона	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Інтегральні рівняння швидкості для реакції ...	
... нульового порядку	$[A] = [A]_0 - kt$
... першого порядку	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
... другого порядку	$\frac{1}{A} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Час напівперетворення для реакції першого порядку	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
Час напівперетворення для реакції другого порядку	$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$
Радіоактивність	$A = k \cdot N$
Площа поверхні сфери з радіусом R	$A = 4\pi R^2$
Об'єм сфери з радіусом R	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$

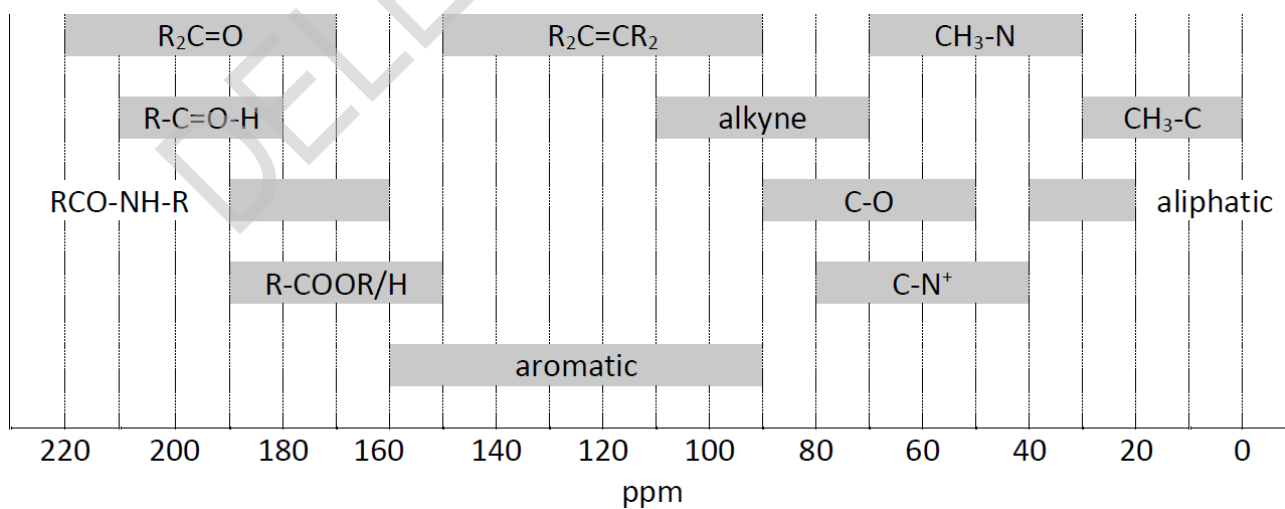
Таблиця періодичної системи елементів

1	2																
H	He																
1.008	4.003																
3	4																
Li	Be																
6.94	9.01																
11	12																
Na	Mg																
22.99	24.31																
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
39.10	40.08	44.96	47.87	50.94	52.00	54.94	55.85	58.93	58.69	63.55	65.38	69.72	72.63	74.92	78.97	79.90	83.80
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
85.47	87.62	88.91	91.22	92.91	95.95	[98]	101.07	102.91	106.42	107.87	112.41	114.82	118.71	121.76	127.60	126.90	131.29
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
132.91	137.33		178.49	180.95	183.84	186.21	190.23	192.22	195.08	196.97	200.59	204.38	207.2	208.98	[209]	[210]	[212]
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra		Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
[223]	[226]		[267]	[268]	[269]	[270]	[270]	[278]	[281]	[282]	[285]	[286]	[289]	[290]	[293]	[294]	[294]
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71			
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
138.91	140.12	140.91	140.24	[145]	150.36	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.05	174.97			
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103			
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			
[227]	232.04	231.04	238.03	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[258]	[259]	[266]			

Таблиці зсувів в спектрах ЯМР

Хімічні зсуви в спектрах ¹H ЯМР

aromatic - ароматичний, aliphatic - аліфатичний, alkene - алкін

Хімічні зсуви в спектрах ¹³C ЯМР

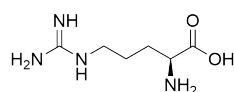
aromatic - ароматичний, aliphatic - аліфатичний, alkene - алкін

Константи щеплення в ¹H ЯМР спектрах

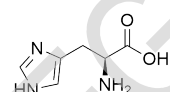
Тип атомів Гідрогену	$ J_{ab} $ (Hz)
$R_2CH_aH_b$	4-20
$R_2CH_a-CR_2H_b$	2-12
$R_2CH_a-CR_2-CR_2H_b$	Якщо обертання вільне: < 0.1 В інших випадках (немає вільного обертання): 1-8
$RH_aC=CRH_b$	<i>цис</i> : 7-12 <i>транс</i> : 12-18
$R_2C=CH_aH_b$	0.5-3
$RH_aC=CR-CR_2H_b$	0.5-2.5

Перелік Амінокислот

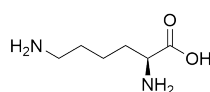
Overview of amino acids and their three- and one-letter codes



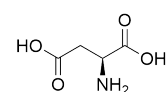
Arginine (Arg, R)



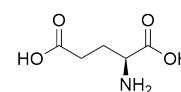
Histidine (His, H)



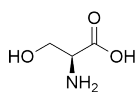
Lysine (Lys, K)



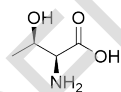
Aspartic acid (Asp, D)



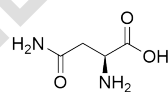
Glutamic acid (Glu, E)



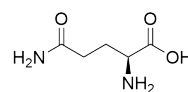
Serine (Ser, S)



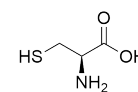
Threonine (Thr, T)



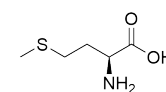
Asparagine (Asn, N)



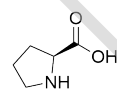
Glutamine (Gln, Q)



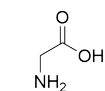
Cysteine (Cys, C)



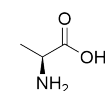
Methionine (Met, M)



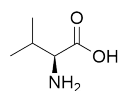
Proline (Pro, P)



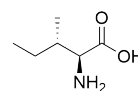
Glycine (Gly, G)



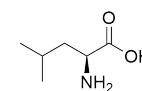
Alanine (Ala, A)



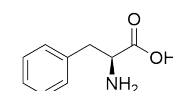
Valine (Val, V)



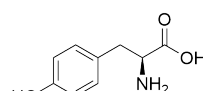
Isoleucine (Ile, I)



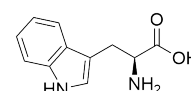
Leucine (Leu, L)



Phenylalanine (Phe, F)



Tyrosine (Tyr, Y)



Tryptophan (Trp, W)

Молекулярна Візуалізація

5% балів											
Запитання	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	Всього
Максимум	1	2	2	1	1	2	4	4	2	3	22
Оцінка											

Молекулярна візуалізація є потужним інструментом медичної діагностики. Ядерний ізомер ^{99m}Tc (m = метастабільний стан) ізотопу ^{99g}Tc (g = основний стан) має чудові радіаційні властивості (гамма-випромінювач, $t_{1/2} = 6.015$ годин) для радіовізуалізації. ^{99m}Tc отримується внаслідок β^- розпаду материнського нукліда в так званому генераторі технецію у вигляді ^{99m}Tc -пертехнетату [$^{99m}\text{TcO}_4$].

- 1.1** **Визначте** материнський нуклід (**A**) та частинку (**B**) в рівнянні отримання ^{99m}Tc нижче. 1.0pt
- A** \rightarrow ^{99m}Tc + **B**

1.2 **Вкажіть в листах відповідей** ступені окиснення радіометалу в наступних сполуках ^{99m}Tc . 2.0pt

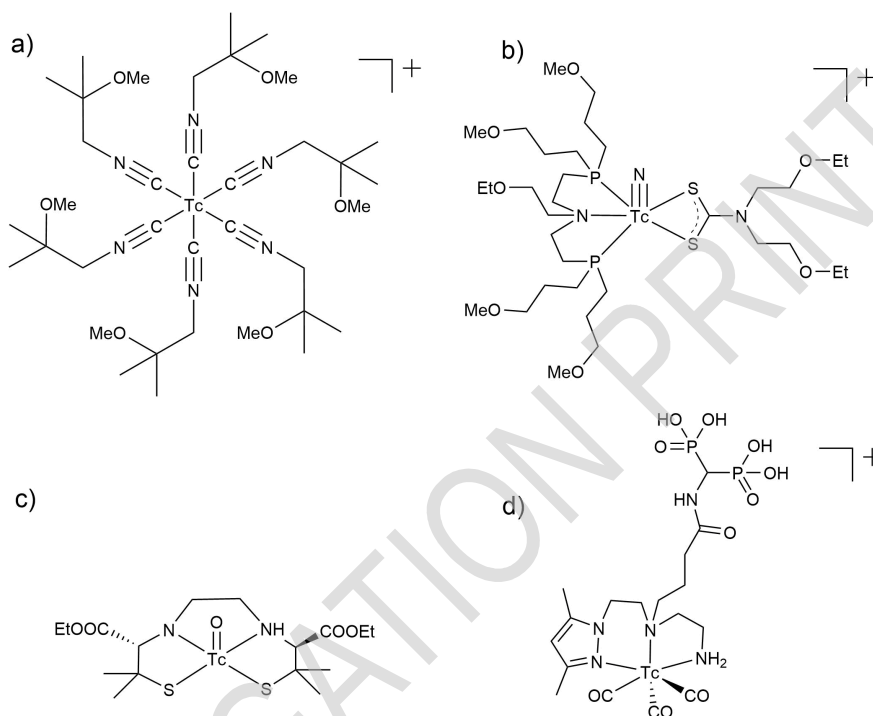


Рисунок 1. а) ^{99m}Tc -Sestamibi (Cardiolite) для візуалізації серця, б) ^{99m}Tc -DBODC5 для візуалізації серця, в) Neurolite® для візуалізації мозку, д) для візуалізації кісток.

Окисно-відновні потенціали елементів сьомої групи - марганцю (**Mn**), технецію (**Tc**) і ренію (**Re**) - відповідають загальній тенденції (див. **Рисунок 2** нижче).

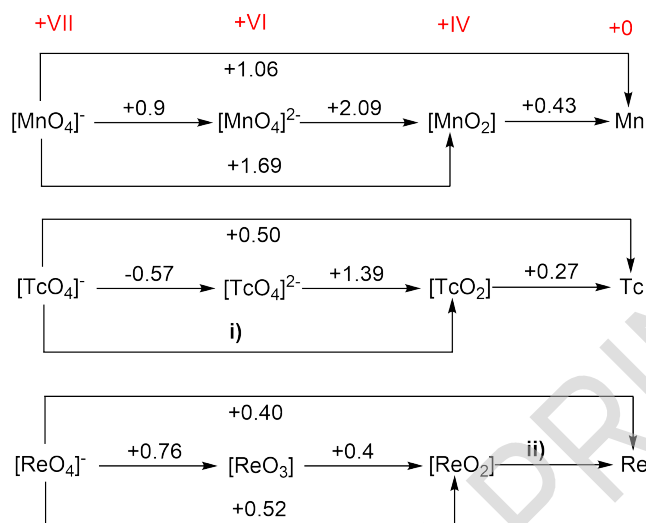


Рисунок 2: Діаграма Латимера тріади марганцю для кислого середовища відносно стандартного водневого електроду (потенціали наведено у Вольтах).

1.3 **Обчисліть** два відсутні окисно-відновні потенціали **i)** та **ii)**. 2.0pt

1.4 Порівняйте іони $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{TcO}_4]^-$ та $[\text{ReO}_4]^-$. **Виберіть** найсильніший окисник і **відмітьте хрестиком** свою відповідь у лісті відповідей. 1.0pt

1.5 На основі значень, вказаних на **Рисунку 2** вище, **визначте**, чи буде TcO_2 диспропорціонувати на Tc і TcO_4^{2-} в кислому середовищі. 1.0pt

Комплекси Tc і Re у ступені окиснення +5 (d^2 -системи), які містять кінцевий оксо- ($\text{O}=\text{O}$) або нітридо-ліганд ($\text{N}\equiv\text{N}$), є діамантними. На схемі в бланку відповідей показано три можливі діаграми енергетичних рівнів молекулярних орбіталей.

1.6 **Виберіть**, яка діаграма енергетичних рівнів молекулярних орбіталей пояснює діамантність, що спостерігається, та **відмітьте хрестиком** свою відповідь. **Намалюйте** відповідну електронну конфігурацію на правильній діаграмі у листах відповідей. 2.0pt

$(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{}^{99}\text{TcO}_4]$ - безбарвний порошок. При додаванні конц. HCl ця сполука перетворюється в зелений комплекс $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}[\text{}^{99}\text{TcOCl}_4]$.

1.7 **Запишіть** напівреакції окиснення та відновлення, та повну окисно-відновну реакцію. 4.0pt

Всі ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$ -вмісні реагенти в клініках готують в спеціальних генераторах, використовуючи комерційно доступні набори (для ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$, $t_{1/2} = 6.015$ годин). Зазвичай, елюат генератора ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$ має активність

12,5 ГБк (ГБк = гіга Беккерель = 10^9 розпадів за секунду).

1.8 Розрахуйте, скільки молей ^{99m}Tc міститься в елюаті.

4.0pt

Для стандартної візуалізації пацієнту вводять близько 200 МБк ^{99m}Tc .

1.9 Вважайте, що активність не втрачається шляхом виведення з організму.
Розрахуйте, скільки годин пацієнт повинен чекати, поки введена активність знизиться до 1% від її початкового значення.

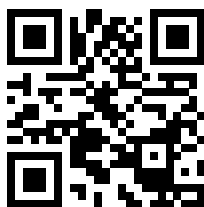
2.0pt

Біокон'югація радіонуклідів є складним хімічним завданням. Свіжим прикладом є (3+2) циклоприєднання $[\text{}^{99m}\text{TcO}_3(\text{tacn})]^+$ (**A**) ($\text{tacn} = 1,4,7$ -триазаціклононан) до алкенів. У цьому контексті (3 + 2) відноситься до кількості атомів які вступають в реакцію, а не до кількості електронів. На наступній схемі показано приклад цієї реакції на прикладі мічення захищеного вуглеводу.



1.10 Намалюйте структури сполук **A** та **B** в листах відповідей та вказіть ступінь окиснення технецію в цих сполуках.

3.0pt

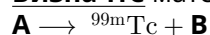


Молекулярна Візуалізація - Листи Відповідей

5% балів											
Питання	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	Всього
Максимум	1	2	2	1	1	2	4	4	2	3	22
Оцінка											

1.1 (1.0 pt)

Визначте материнський нуклід (**A**) та частинку (**B**) в рівнянні отримання ^{99m}Tc нижче.



A=

B=

1.2 (2.0 pt)

Вкажіть ступені окиснення радіометалу в наступних сполуках ^{99m}Tc , наведених в умові.

a)

b)

c)

d)

1.3 (2.0 pt)

Обчисліть два відсутні окисно-відновні потенціали i) та ii).

i)

ii)

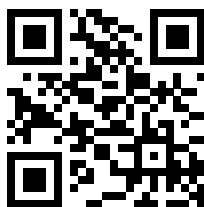
1.4 (1.0 pt)

Порівняйте $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{TcO}_4]^-$ і $[\text{ReO}_4]^-$. **Виберіть** найсильніший окисник і **відмітьте хрестиком** свою відповідь.

$[\text{MnO}_4]^-$

$[\text{TcO}_4]^-$

$[\text{ReO}_4]^-$

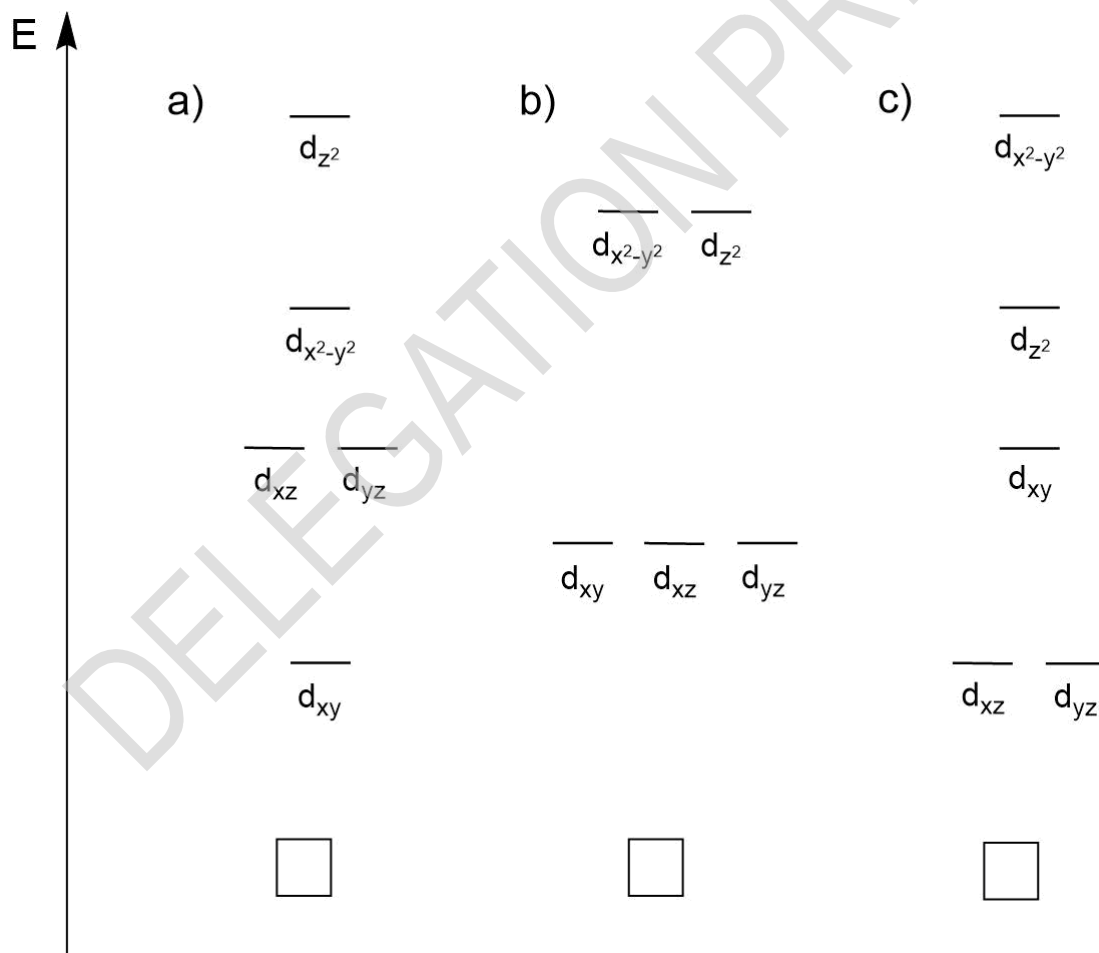
**1.5** (1.0 pt)

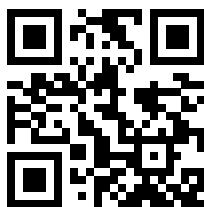
На основі значень, вказаних на **Рисунку 2** в умовах, визначте та відмітьте хрестиком, чи буде TcO_2 диспропорціонувати до Tc і TcO_4^{2-} в кислому середовищі.

- так
 ні

1.6 (2.0 pt)

Виберіть, яка орбітальна енергетична діаграма пояснює діаманетизм, що спостерігається, та відмітьте хрестиком свою відповідь. Намалюйте відповідну електронну конфігурацію на правильній діаграмі.





1.7 (4.0 pt)

Запишіть напівреакції окиснення та відновлення, та повну окисно-відновну реакцію.

Напівреакція відновлення:

Напівреакція окиснення:

Повна окисно-відновна реакція:

1.8 (4.0 pt)

Розрахуйте, скільки моль ^{99m}Tc міститься в елюаті.

_____ mol

1.9 (2.0 pt)

Вважайте, що активність не втрачається шляхом виведення з організму.

Розрахуйте, скільки годин пацієнту доведеться чекати, поки введена активність знизиться до 1% від її початкового значення.

$t =$ _____ h



1.10 (3.0 pt)

Намалюйте структури сполук **A** та **B** в листах відповідей та вкажіть ступінь окиснення технецію в цих сполуках.

A:

Ступінь окиснення в A:

B:

Ступінь окиснення в B:

DELEGATION PRINT

Електрохімічне відновлення CO₂

5% балів								
Питання	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Всього
Максимум	2	8	3	3	5	8	4	35
Оцінка								

В останні роки електрохімічне перетворення CO₂ у більш цінні продукти розглядалося як багатообіцяючий і технологічно можливий підхід до пом'якшення негативних наслідків зміни клімату, спричинених підвищенням вмісту цієї речовини в атмосфері. Для досягнення цієї мети було розроблено декілька технологій. Серед них на особливу увагу заслуговує відновлення CO₂ за допомогою електрохімічних засобів (CO₂RR), що обумовлено можливістю використання відновлюваної енергії для перетворення шкідливого для навколишнього середовища CO₂ в хімічні напівпродукти.

Електрокаталізatori грають важливу роль не тільки для прискорення реакції CO₂RR, яка сама по собі є повільною, але й для спрямування реакції електролізу в напрямку утворення бажаних продуктів (селективність по продукту). У цьому контексті мають значення не тільки хімічна природа самого каталізатора, яка визначає кінцевий розподіл продуктів CO₂RR, але також і його морфологічні характеристики на різних масштабах довжини. Нова концепція дизайну каталізатора CO₂RR базується на електроосажденні матеріалів типу піни, які мають велику площу поверхні, доступну для реагентів (наприклад, H₂O, H₂ і CO₂). Матеріали на основі міді є єдиними відомими металевими каталізаторами CO₂RR, використання яких при електролізі CO₂ забезпечує утворення вуглеводнів та спиртів у значних кількостях.

Нижче наведено термодинамічні дані для обраних речовин:

	$\Delta_f H^\ominus$, кДж моль ⁻¹	S^\ominus , Дж моль ⁻¹ K ⁻¹
H ₂ O (р)	-285.83	69.95
O ₂ (г)	0	205.15
H ₂ (г)	0	130.68
CO ₂ (г)	-393.52	213.79
етанол (р)	-276.00	159.86
n-пропанол (р)	-302.54	192.80

Таблиця 1. Стандартні ентальпії утворення $\Delta_f H^\ominus$ і стандартні ентропії S^\ominus деяких речовин за стандартних умов ($T = 298.15$ K, $p = 1$ бар).

Напівреакція	Е відносно СВЕ, В
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+0.34
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$	0.00

Таблиця 2. Вибрані напівреакції та відповідні стандартні потенціали.

2.1 **Напишіть** та **розставте коефіцієнти** в хімічних рівняннях електрохімічних напівреакцій в наступних процесах електрохімічного відновлення в кислому середовищі (i) CO_2 до етанолу; (ii) CO_2 до н-пропанолу. 2pt

2.2 **Поєднайте** напівреакцію відновлення з напівреакцією $\text{H}_2/2\text{H}^+$, де остання виступає в ролі анода та **розрахуйте** значення стандартного потенціалу напівреакції відновлення CO_2 до етанолу. 8pt

Процес електроосадження піни Cu (див. Рисунок 1) проводили в водному 1.5 М розчині сірчаної кислоти, що містив 0.2 М сульфату міді ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) в якості джерела міді. Як катод і анод використовували диск Cu (1 cm^2) і фольгу Pt, відповідно.

2.3 **Запишіть** всі напівреакції відновлення і окиснення, що проходять на катоді і аноді, відповідно. 3pt

На **Рисунку 1** показано принцип осадження металу, де бульбашки водню грають роль динамічного темплату.

На **Рисунку 2** показано фотографії, одержані методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) трьох різних піл Cu, одержаних при завершенні осадження металу через різні проміжки часу: 5 с, 20 с, та 80 с

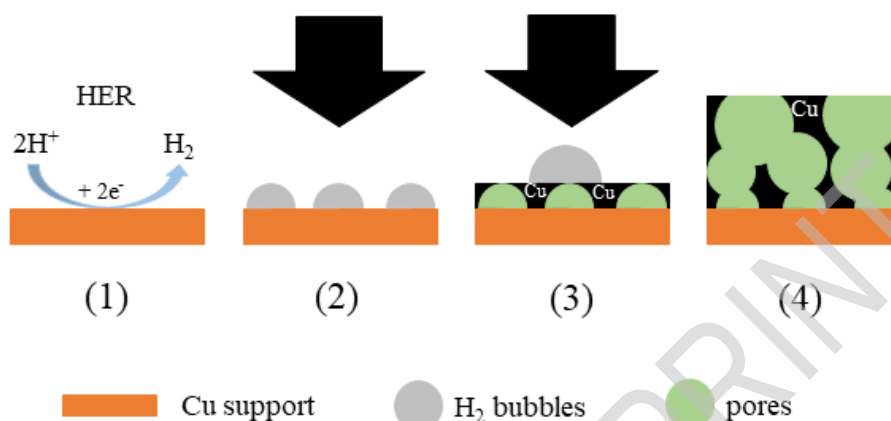


Рисунок 1. Зображення електроосадження спінених матеріалів. Під час електрохімічного осадження металу (чорні стрілки) при високих густинах струму у водному середовищі на металевому (Cu) носії (1) проходить реакція виділення водню. Таким чином, поверхня частково покривається бульбашками H₂ (2). Бульбашки H₂ діють як темплат для осадження металу (3). В результаті утворюється високопориста металева піна (4).

- 2.4 Приймаючи до уваги цей механізм, співвіднесіть та напишіть в кожній фотографії (зліва зверху) на Рисунку 2 листів відповідей правильний час осадження пін Cu. 3pt

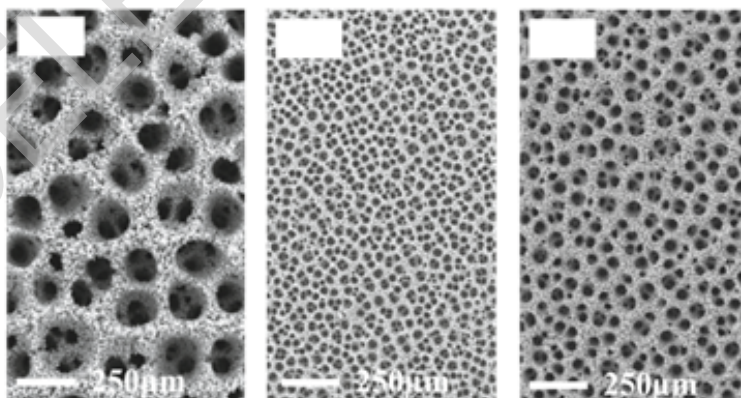


Рисунок 2. Піни Cu, одержані шляхом гальваностатичного електроосадження Cu при густині струму $j = -3 \text{ A cm}^{-2}$. В кожному разі електроосадження закінчували після чітко визначеного проміжку часу: 5 с, 20 с та 80 с. Масштаб однаковий на всіх фотографіях.

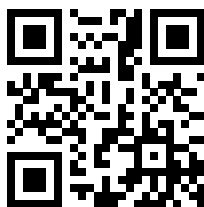
осадили в гальваностатичному режимі на фольгу Cu (1 см²) при густині струму $j = -3 \text{ A cm}^{-2}$, який пропускали протягом 20 с (знак мінус означає відновний/катодний процес).

- 2.5 Розрахуйте** фарадеївку ефективність (FE у %) процесу осадження металу. 5pt
FE визначається як $Q_{\text{product}}/Q_{\text{total}} \cdot 100\%$, де Q - кількість електрики.

Вважайте, що експеримент з електролізу CO₂ проводили в 35 мл розчину електроліту - 0.5 M KHCO₃, насиченого CO₂, на каталізаторі - біметалічній пині Cu-Ag (90 мас.% Cu; 10 мас.% Ag). Електроліз CO₂ проводили при постійній (повній) густині струму $j_{\text{(повна)}} = -30 \text{ mA cm}^{-2}$ протягом 3600 с (відмітьте, що густина струму нормована на геометричну площу поверхні 1 см²; знак мінус відноситься до відновлення/катодного процесу). Аналіз продукту, проведений після електролізу, показав масові концентрації 41.3 мг л⁻¹ та 7.4 мг л⁻¹ етанолу і *n*-пропанолу, відповідно. Обидва спирти є рідкими продуктами реакції і вони накопичуються в електроліті при реакції електролізу. Вважайте, що в цьому процесі утворюється як єдиний побічний продукт газуватий водень (H₂).

- 2.6 Розрахуйте** густини струму, необхідні для утворення (а) етанолу 8pt
($MW_{\text{ethanol}} = 46.08 \text{ г моль}^{-1}$) та (б) *n*-пропанолу ($MW_{\text{n-propanol}} = 60.10 \text{ г моль}^{-1}$), припускаючи, що густини струму не змінюються під час електролізу.

- 2.7 Розрахуйте** об'єм утвореного водню на площі в 1 см² при температурі 4pt
298.15 K та тиску 1 бар, припускаючи, що утворений водень поводить себе як ідеальний газ, і він повністю виходить в газову фазу.
Якщо Ви не отримали результат в **Питанні 2.5**, прийміть значення $FE_{\text{(EtOH)}} = 45.1\%$ та $FE_{\text{(PrOH)}} = 4.8\%$.



Електрохімічне відновлення CO₂

5% балів								
Питання	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Всього
Максимум	2	8	3	3	5	8	4	33
Оцінка								

2.1 (2 pt)

Напишіть та **розставте** коефіцієнти в хімічних рівняннях електрохімічних напівреакцій в наступних процесах електрохімічного відновлення (i) CO₂ до етанолу; (ii) CO₂ до н-пропанолу.

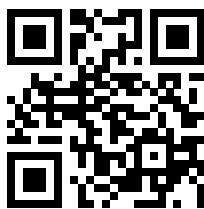
(i)

(ii)

2.2 (8 pt)

Поєднайте напівреакцію відновлення з напівреакцією H₂/2H⁺, де остання виступає в ролі анода. **Розрахуйте** значення стандартного потенціалу напівреакції відновлення CO₂ до етанолу.

$$E_{(\text{CO}_2 \text{ to ethanol})} \text{_____ V}$$

**2.3** (3 pt)

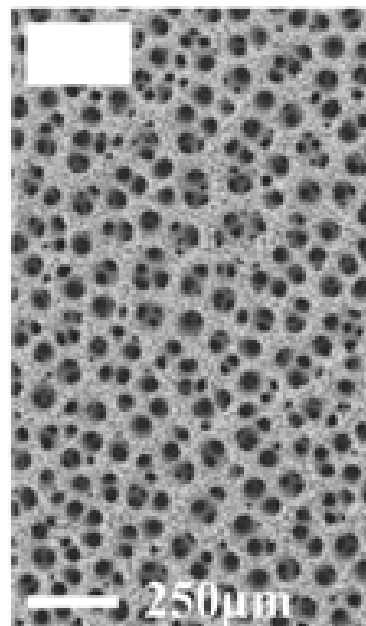
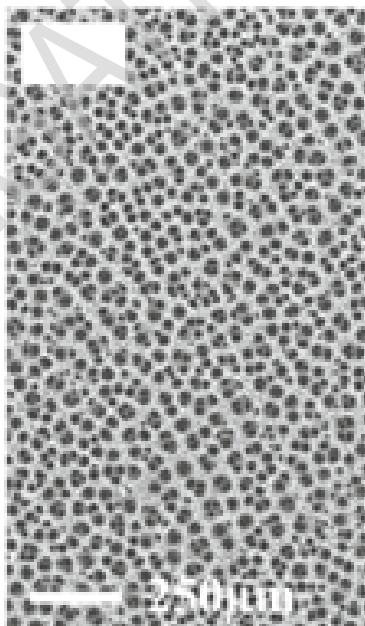
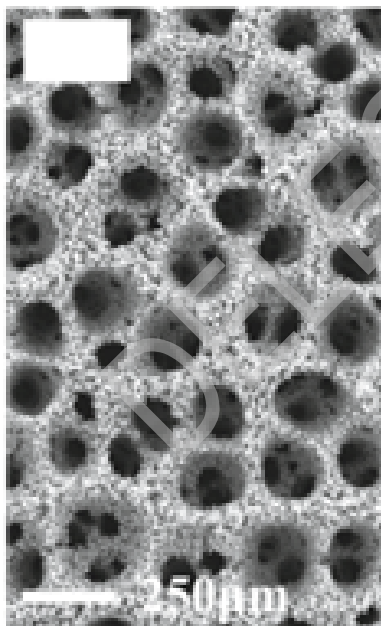
Запишіть всі напівреакції відновлення та окиснення, що проходять на катоді і аноді, відповідно.

Анодна(і) реакція(ї):

Катодна(і) реакція(ї):

2.4 (3 pt)

Приймаючи до уваги цей механізм, **співвіднесіть та напишіть в кожній фотографії (зліва зверху) на Рисунку 2** нижче правильний час осадження пін Cu.



Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



UKR-1 T-2 A-3

A2-3

Ukrainian (Ukraine)

2.5 (5 pt)

Розрахуйте фарадеївку ефективність (FE у %) цього процесу осадження металу. FE визначається як $Q_{\text{product}}/Q_{\text{total}} \cdot 100\%$. Q - кількість електрики.

$FE =$ _____ %

DELEGATION PRINT

**2.6** (8 pt)

Розрахуйте густини струму, потрібні для утворення (а) етанолу ($MW_{\text{ethanol}} = 46.08 \text{ г моль}^{-1}$) та (б) *n*-пропанолу ($MW_{n\text{-propanol}} = 60.10 \text{ г моль}^{-1}$), припускаючи, що густини струму не змінюються під час електролізу.

(a) $j(\text{ethanol}) = \underline{\hspace{15em}}$ A cm⁻²

(b) $j(n\text{-propanol}) = \underline{\hspace{15em}}$ A cm⁻²



2.7 (4 pt)

Розрахуйте об'єм утвореного водню на площі в 1 cm^2 при температурі 298.15 K та тиску 1 бар , припускаючи, що утворений водень поводить себе як ідеальний газ, і він повністю виходить в газову фазу.

Якщо ви не отримали результат в **Питанні 2.5**, прийміть значення $FE_{(EtOH)} = 45.1\%$ та $FE_{(PrOH)} = 4.8\%$.

$V_{H_2} =$ _____ cm^3

Штучний фотосинтез

6% балів									
Питання	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	Сума
Макимум	3	4	3	2	6	6	1	4	29
Оцінка									

Галузь досліджень штучного фотосинтезу спрямована на зберігання сонячної енергії в хімічних зв'язках. Фотони поглинаються збудливими сенсibilізаторами, створюючи таким чином стан із розділенням заряду. Збуджений електрон переноситься на каталізатор (водень-виділяючий каталізатор, HER), який відновлюється двічі і утворює H₂. Фотосенсibilізатором або поглиначем світла часто є [Ru(bpy)₃]²⁺ (bpy=2,2'-біпіридин), а HER часто є комплексами кобальту.

Енергетична складова розщеплення води

3.1 **Обчисліть** ентальпію реакції $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$. 3pt

Ентальпія сольватації протону: $\Delta H_{\text{aq}}(\text{H}^+) = -1190$ кДж/моль

Енергія іонізації гідрогену: $\text{IE}_1 = 13.6$ eV

Ентальпія дисоціації H₂: $\Delta H_{\text{diss}}(\text{H}_2) = 432$ кДж/моль

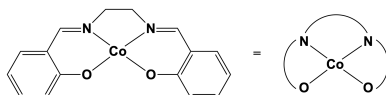
В ідеалі електрохімічне розщеплення води на O₂ і H₂ відбувається при потенціалі 1.23 В та 25 °С. Оскільки $T\Delta S$ для цього процесу > 0 , необхідне тепло з навколишнього середовища. Якщо додаткова напруга виробляє тепло, необхідне для компенсації зниження температури, процес називається **термонейтральним**.

Ентальпія утворення H₂O(l) при 25 °С, $\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$, становить -285 кДж/моль

3.2 **Обчисліть** (а) ентропію реакції розщеплення води $\Delta S_{\text{R}}^\circ$ при 25 °С одного моля H₂O і (б) напругу, за якої розщеплення води є термонейтральним. 4pt

Каталізатори

Потенційними каталізаторами утворення H₂ з протонів і електронів є комплекси типу кобальт-сален (салкомін). Структура салкоміну наведена нижче:



Малюнок 1. Структура салкоміну.

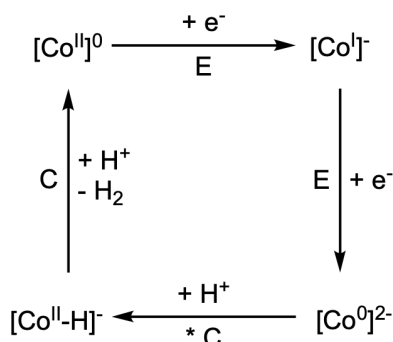
- 3.3
- **Визначте** ступінь окиснення атома кобальту в салкоміні.
 - **Визначте** геометрію навколо центрального атома кобальту в салкоміні, обравши з цих трьох варіантів: тетраедрична, плосквадратна чи октаедрична. **Позначте хрестиком** відповідний варіант у **листі відповідей**.
- 3pt

У розчині салкомін може зв'язувати O_2 , який з'єднує два фрагменти салкоміну шляхом координації з двома кобальтовими центрами. Ступінь окиснення обох кобальтових центрів тоді становить +3.

- 3.4 **Наведіть** кінцеву структуру.
- 2pt

Утворення H_2 відбувається виключно в кобальтовому центрі. Реакція описується 4-стадійним каталітичним циклом, який починається з Co^{2+} з використанням $2H^+$ і 2 електронів. Під час однієї стадії шляхом внутрішньомолекулярного переносу електрона утворюється гідрид.

- 3.5 **Наведіть** два можливих варіанти каталітичного циклу із зарядами комплексу та ступенями окиснення Co-центру. Ступінь окиснення в Co-центрі не повинен перевищувати +3. **Позначте** стадію утворення гідриду зірочкою, **позначте** стадію поглинання H^+ літерою **C** (хімічна реакція), а поглинання електронів літерою **E** (електрохімічна реакція), дивіться приклад циклу на **Малюнку 2** нижче. $[Co^{II}]$ позначає комплекс Со-сален.
- 6pt



Малюнок 2. Приклад циклу для Питання 3.5.

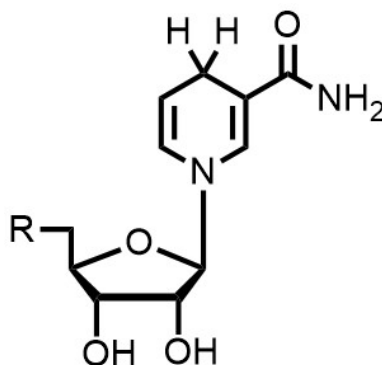
- 3.6** 6pt
- Користуючись значеннями окисно-відновних потенціалів різних кобальтових комплексів у **Таблиці 1**, **вказіть**, який комплекс підійде для **а)** окиснення води при нейтральному рН, чи для **б)** відновлення води при нейтральному рН.
 - Наведіть** відповідну загальну реакцію для обох процесів і **обчисліть** потенціали комірок при нейтральному рН.
 - Потенціал напівкомірки для відновлення протону при рН = 7, T = 298 К складає -0.41 В.

Окисно-відновна пара Co(III/II)	E° відносно стандартного водневого електроду
[Co(H ₂ O) ₆] ^{3+/2+}	+1.92 В
[Co(C ₂ O ₄) ₃] ^{3-/4-}	+0.55 В
[Co(EDTA)] ^{1-/2-}	+0.38 В
[Co(NH ₃) ₆] ^{3+/2+}	+0.06 В
[Co(en) ₃] ^{3+/2+}	-0.18 В
[Co(CN) ₅] ^{2-/3-}	-0.6 В

Таблиця 1. Можливі окисно-відновні пари для **Питання 3.6**. [C₂O₄]²⁻ = оксалат, en = 1,2-етилендіамін.

Погляд на природний процес

Природним накопичувачем біологічних еквівалентів H₂ є НАДФН, який утворюється з НАДФ⁺ шляхом додавання гідрид-йону. Структура НАДФН показана на **Малюнку 3**.



Малюнок 3. Структура НАДФН.

- 3.7** **Наведіть** структуру НАДФ⁺.

1pt

Коефіцієнт екстинкції хлорофілу становить $\epsilon = 8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при 680 нм.

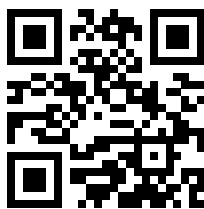
- | | |
|--|-----|
| <p>3.8 Припускаючи, що ефективність перетворення поглинутих фотонів на атоми Н складає $\phi = 20\%$ при довжині хвилі 680 нм та потоку фотонів інтенсивністю $100 \text{ нЕ} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ ($1 \text{ Е} = 1 \text{ моль фотонів}$), обчисліть а) число фотонів за секунду, та б) концентрацію хлорофілу в клітині розміром $1 \times 1 \times 1 \text{ см}$, які необхідні для отримання $1 \text{ нмоль } \text{H}_2$ в секунду.</p> | 4pt |
|--|-----|

DELEGATION PRINT

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



UKR-1 T-3 A-1

A3-1

Ukrainian (Ukraine)

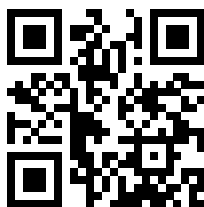
Штучний фотосинтез - Листи Відповідей

6%балів									
Питання	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	Всього
Макимум	3	4	3	2	6	6	1	4	29
Оцінка									

3.1 (3 pt)

Обчисліть ентальпію реакції $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$.

DELEGATION PRINT

**3.2** (4 pt)

Обчисліть (a) ентропію реакції розщеплення води $\Delta S_{\text{R}}^{\circ}$ при 25 °C одного моля H_2O і (b) напругу, за якої розщеплення води є термонеутральним.

(a) $\Delta S_{\text{R}}^{\circ} =$ _____ $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

(b) _____ V

3.3 (3 pt)

- **Визначте** ступінь окиснення атома кобальту в салкоміні.
- **Визначте** геометрію навколо центрального атому кобальту в салкоміні, обравши з цих трьох варіантів: тетраедрична, плоскоквдратна чи октаедрична. **Позначте хрестиком** відповідний варіант.

Ступінь окиснення:

Геометрія (**Позначте хрестиком** відповідний варіант):

- тетраедрична
- плоскоквдратна
- октаедрична

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



UKR-1 T-3 A-3

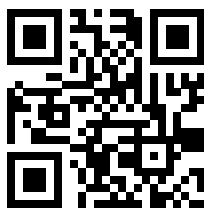
A3-3

Ukrainian (Ukraine)

3.4 (2 pt)

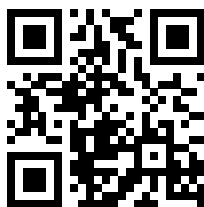
Наведіть кінцеву структуру.

DELEGATION PRINT

**3.5** (6 pt)

Наведіть два можливих варіанти каталітичного циклу із зарядами комплексу та ступенями окиснення Со-центру. Ступінь окиснення в Со-центрі не повинен перевищувати +3. **Позначте** стадію утворення гідриду зірочкою, позначте стадію поглинання H^+ літерою **С** (хімічна реакція), а поглинання електронів літерою **Е** (електрохімічна реакція), дивіться приклад циклу на **Ма-люнку 2** в умовах. $[Co^{II}]$ означає комплекс Кобальт-сален.

DELEGATION PRINT

**3.6** (6 pt)

- Користуючись значеннями окисно-відновних потенціалів різних кобальтових комплексів у **Таблиці 1**, **вказіть**, який комплекс підійде для: **a)** окиснення води при нейтральному рН, **b)** відновлення води при нейтральному рН.
- Потенціал напівкомірки для відновлення протону при рН = 7, T = 298 K складає -0.41 В.

a)

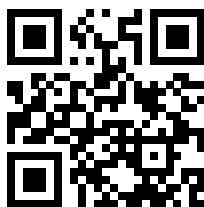
b)

- **Наведіть** відповідну загальну реакцію для обох процесів і **обчисліть** потенціали комірок при нейтральному рН.

a)

b)

3.7 (1 pt)**Наведіть** структуру НАДФ⁺.

**3.8** (4 pt)

Припускаючи, що ефективність перетворення поглинутих фотонів на атоми Н складає $\phi = 20\%$ при довжині хвилі 680 нм та потоку фотонів інтенсивністю $100 \text{ нЕ} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ (1 Е = 1 моль фотонів), **обчисліть** а) число фотонів за секунду, та б) концентрацію хлорофілу в клітині розміром $1 \times 1 \times 1$ см, які необхідні для отримання **1 нмоль H_2 в секунду**.

_____ М

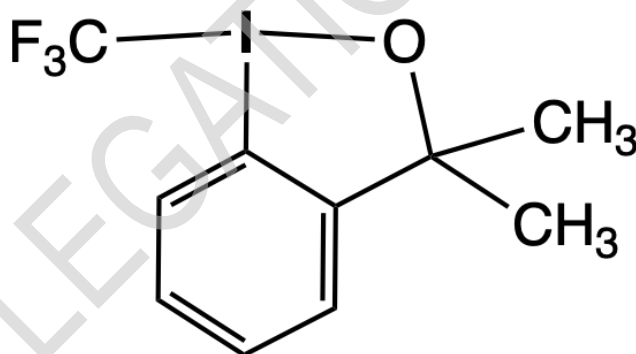
DELEGATION PRINT

Фторовані та Гіпервалентні

6% балів										
Питання	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	Всього
Максимум	4	4	4	2	6	4	1	4	5	34
Оцінка										

Введення - Флуоровані форми стабільні в більшості елементів, ключно з благородними газами Kr та Xe. Флуоровмісні молекули часто включають нетипові структури. Тому, флуор часто використовується у сполуках з елементами груп 14-18, які визначаються як гіпервалентні. Синтез флуорованих органічних сполук наразі є сильно залежним від доступності спеціалізованих реагентів, сполука **4** є таким прикладом.

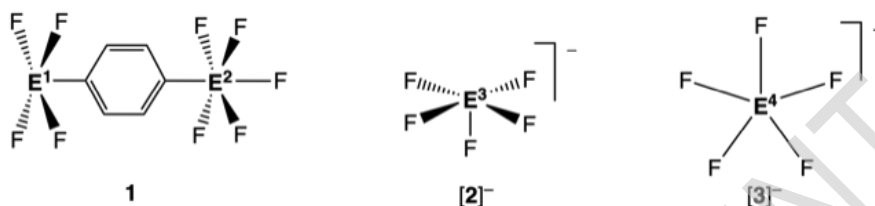
Підказка: будь-який елемент E в серії E¹-E⁸ може зустрічатися більше ніж один раз.



4

I. Молекулярна Геометрія

- 4.1 **Ідентифікуйте** елементи E^1 , E^2 , E^3 , та E^4 в трьох частинках **1**, $[2]^-$, and $[3]^-$. 4.0pt
Запишіть свою відповідь у відповідному полі в листі для відповіді.



1: нейтральна, не цвіттеріонна молекула; E^1 має квадратно-пірамідальне оточення; E^2 має октаедричне оточення; середні відстані $d(E^1-F)=1.91\text{Å}$ та $d(E^2-F)=1.58\text{Å}$.

$[2]^-$: аніон, квадратна піраміда, середня відстань $d(E^3-F)=1.96\text{Å}$.

$[3]^-$: аніон, пентагональна пласка частинка, середня відстань $d(E^4-F)=1.98\text{Å}$.

15	16	17	18
$d(P-F)$, 1.50-1.68 Å	$d(S-F)$ 1.52-1.60 Å	$d(Cl-F)$, 1.63-1.85 Å	
$d(As-F)$, 1.68-1.72 Å	$d(Se-F)$, 1.75-1.80 Å	$d(Br-F)$, 1.77-1.97 Å	$d(Kr-F)$, 1.77-1.89 Å
$d(Sb-F)$, 1.85-2.05 Å	$d(Te-F)$, 1.80-2.00 Å	$d(I-F)$, 1.90-2.00 Å	$d(Xe-F)$, 1.77-2.00 Å

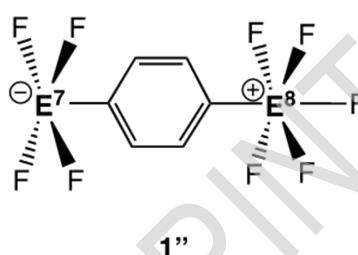
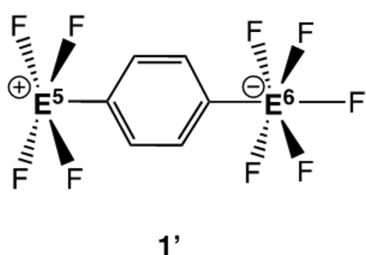
Таблиця 1. Список типових відстаней E-F для деяких елементів групи 15 - 18

Підказка:

- Зазначені молекулярні геометрії відносяться до розташування хімічних елементів навколо центру E^1-E^4 .
- Елементний аналіз **1** дає вміст Карбону 17.75 мас.%

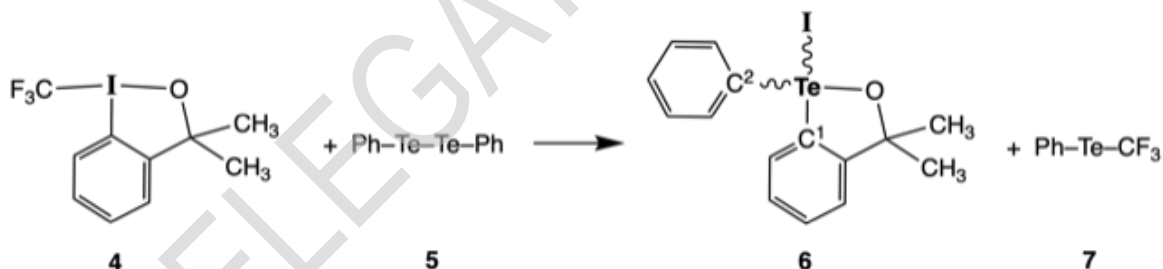
Припустимо, що молекула **1** - це цвіттерйон, з одиничними формальними зарядами для E^1 та E^2 , що дає можливість припустити існування молекул **1'** та **1''**, зображених нижче.

- 4.2 **Виберіть** які пари елементів E^5 / E^6 та E^7 / E^8 могли б дати відповідну молекулярну геометрію, включно з відстанню E-F близької до **1** (див. Таблицю 1). **Напишіть** відповіді в полях, зазначених в листі для відповідей. 4.0pt



II. Реакційна здатність та структура

Припустимо, що відбувається реакція нижче:

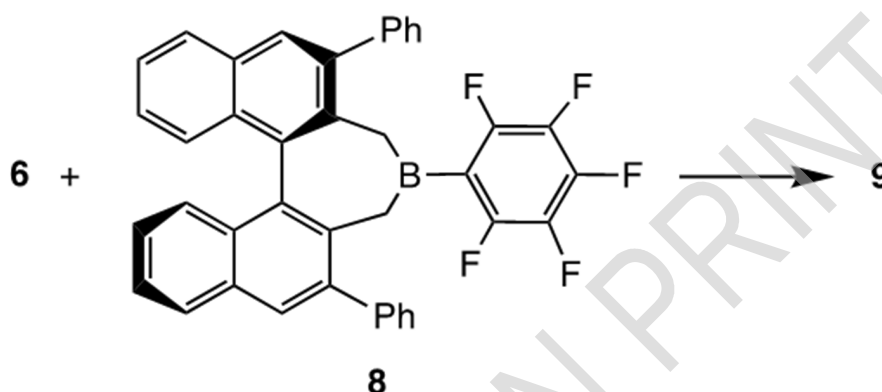


- 4.3 • **Відмітьте хрестиком в листі відповідей** ідеальну геометрію в сполуці **6**, визначивши ідеальне розташування валентних електронних пар навколо атому Телуру. 4.0pt
• **Запишіть в листі для відповідей** очікувані ідеальні кути зв'язків C^1 -Te-I, C^2 -Te-I, I-Te-O, та C^1 -Te- C^2 .

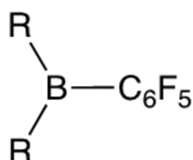
- 4.4 **Напишіть** в листі відповідей кількість сигналів в 1H -ЯМР спектрі, що ви очікуєте для двох метильних груп в сполуках **4** та **6**, відповідно. 2.0pt

- 4.5 Сполука **6** реагує послідовно з AgF та $(H_3C)_3SiCF_3$ ($TMSCF_3$). **Визначіть** Те-вмісний інтермедіат **A** та кінцевий продукт **B**, включно з їх правильною геометрією, та їх побічні продукти **C** та **D**. **Зобразіть A** та **B** та **запишіть** побічні продукти **C** та **D** в листі для відповідей. 6.0pt
Підказка: MW сполуки D - 92.08 г/моль.

Сполука **6** реагує зі стерично громіздкою, хіральною, енантімерно чистою кислотою Л'юїса **8**, як показано нижче. Ця реакція може привести до формування нового продукту **9** склад якого відповідає сумі **6** та **8**. Вважайте, що **9** є сіллю, в якій катіон походить від **6**, а аніон з **8**.



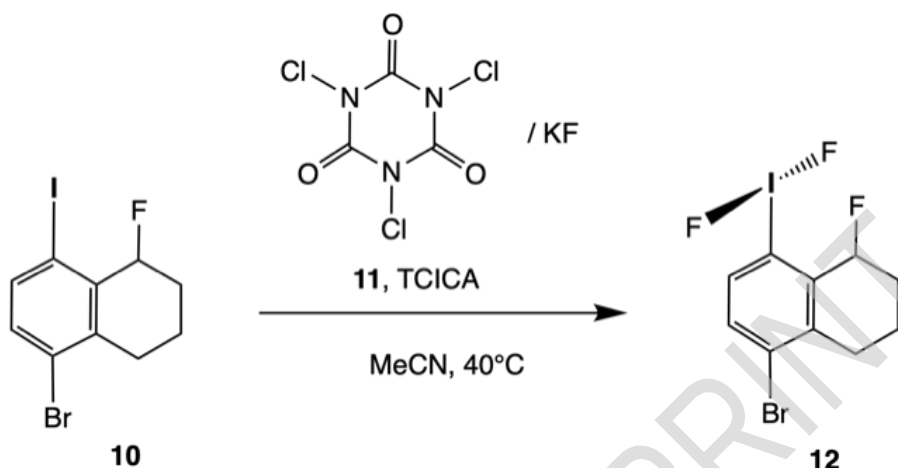
- 4.6** **Намалюйте** в листах відповідей структуру як Те-вмісного катіону так і Бор-вмісного аніону. **Відмітьте хрестиком** поле, що відповідає ідеальній геометрії катіону, виходячи з понять про ідеальне розміщення валентних електронів навколо атому Те. 4.0pt
*Підказка: Використовуйте для сполуки **8** (хіральної та енантімерно чистої) наступні схематичне відображення:*



- 4.7** **Запишіть** в листі для відповідей кількість можливих стереоізомерів солі **9**. 1.0pt

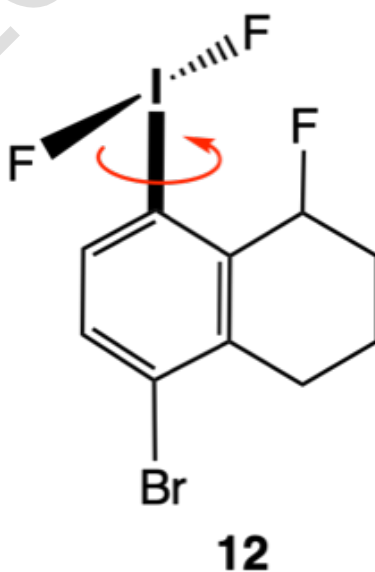
III. Синтез л3 -дифтороіодану та обертання навколо одинарного зв'язку

Сполука **12** синтезується з вихідної сполуки **10** окисненням трихлороізоціануровою кислотою (TCICA, **11**) в присутності надлишку KF в сухому ацетонітрілі, як показано нижче.



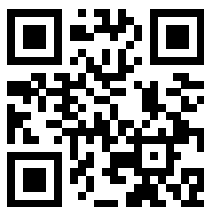
- 4.8** Запишіть в листи відповідей відповідні напівреакції для окиснення та відновлення, та повну реакцію для цього процесу. 4.0pt
 Підказка: Скорочуйте **10** як R-I та **12**, як R-IF₂ та TCICA, як C₃Cl₃N₃O₃. Шестичленне кільце TCICA залишається незмінним при відновленні.

Група IF₂ в сполуці **12** може обертатися навколо зв'язку I-C (уявіть молекулярний пропелер). Відповідний бар'єр обертання був виміряний експериментально та дорівнює $E_a = 30$ кДж/моль. Константа швидкості обертання дорівнює $k = 2500$ с⁻¹ при 228 К.



- 4.9** **Розрахуйте** константу швидкості обертання групи IF_2 при 298 К. Вважайте, що цей процес є хімічною реакцією. Одиниці вимірювання константи швидкості мають бути вказані в с^{-1} . **Запишіть розрахунки і відповідь** в листах відповідей. 5.0pt

DELEGATION PRINT



Фторовані та Гіпервалентні - Листи Відповідей

6% балів										
Питання	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	Сума
Максимум	4	4	4	2	6	4	1	4	5	34
Оцінка										

4.1 (4.0 pt)

Ідентифікуйте елементи E^1 , E^2 , E^3 , та E^4 в частинках 1 , $[2]^-$, та $[3]^-$.

$E^1 =$

$E^2 =$

$E^3 =$

$E^4 =$

4.2 (4.0 pt)

Виберіть які з пар елементів E^5 / E^6 та E^7 / E^8 , відповідно, показали б зазначену молекулярну геометрію, включно з відстанню E-F, близькою до такої в **1**.

$E^5 =$

$E^6 =$

$E^7 =$

$E^8 =$

4.3 (4.0 pt)

Виберіть ідеальну геометрію в сполуці **6**, використовуючи поняття про розміщення валентних електронних пар навколо атому Телуру. **Відмітьте хрестиком** одну з наступних відповідей:

- плоско-квадратна
- тригональна біпірамідальна
- тетраедрична
- квадратно пірамідальна
- октаедрична

Напишіть очікувані ідеальні кути в зв'язках C^1 -Te-I, C^2 -Te-I, I-Te-O, та C^1 -Te- C^2 .

C^1 -Te-I = °

C^2 -Te-I = °

I-Te-O = °

C^1 -Te- C^2 = °



4.4 (2.0 pt)

Запишіть кількість сигналів в ^1H -ЯМР спектрах, що очікується для двох метильних груп в сполуках **4** та **6** відповідно.

Сполука **4**:

сигнал(ів)

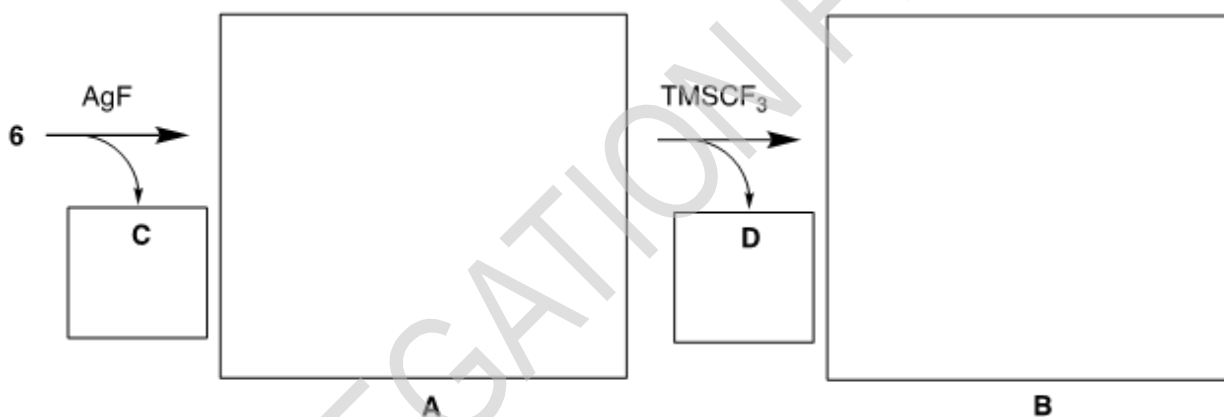
Сполука **6**:

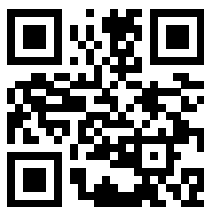
сигнал(ів)

4.5 (6.0 pt)

Намалюйте структури Те-вмісних сполук **A** та **B** зазначивши правильну геометрію, та запишіть формули побічних продуктів **C** та **D**.

Підказка: MW сполуки **D** дорівнює $92.08 \text{ г моль}^{-1}$



**4.6** (4.0 pt)

Намалюйте структуру як Те-вмісного катіону так і Бор-вмісного аніону. **Відмітьте хрестиком** поле, що відповідає ідеальній геометрії катіону, виходячи з понять про ідеальне розміщення валентних електронів навколо атому Те. *Підказка: Використовуйте для сполуки **8** (хіральної, енантіомерно чистої) схематичне зображення як запропоновано в умові.*

Катіон	Аніон

Відмітьте хрестиком ідеальну молекулярну структуру катіону

- плоско-квадратна
- плоска тригональна
- тетраедрична
- тригонально-пірамідальна
- тригонально-біпірамідальна

4.7 (1.0 pt)

Вкажіть число можливих стереоізомерних солей **9**.

4.8 (4.0 pt)

Запишіть урівняні напів-реакції та урівняну повну реакцію для процесу.

*Підказка: Позначте **10** як R-I та **12** як R-IF₂ та TCICA як C₃Cl₃N₃O₃. Шестичленне кільце TCICA залишається незмінним в ході реакції.*



4.9 (5.0 pt)

Розрахуйте константу швидкості обертання групи IF_2 при 298 К. Вважайте, що цей процес є хімічною реакцією. Одиниці вимірювання константи швидкості мають бути вказані в с^{-1} .

DELEGATION PRINT

Гідродесульфування

7% балів							
Питання	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Всього
Максимум	2.5	3	3.5	5	8	12.5	34.5
Оцінка							

Виробництво безсірчистого палива є загальним підходом до зниження викидів сірковмісних сполук, токсичних для навколишнього середовища. Для видалення сірки на нафтопереробних заводах використовується процес гідродесульфуризації під дією водню.

- 5.1** Намалюйте структуру продуктів гідродесульфуризації тіофену від **A** до **E**, 2.5pt
знаючи, що **A** і **B** є циклічними регіоізомерами, а **C** є циклічним.

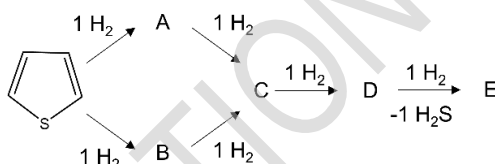


Рисунок 1. Процес гідродесульфуризації тіофену.

Сірка має два найпоширеніші природні стабільні ізотопи, ^{32}S та ^{34}S , з відносними молярними концентраціями, відповідно, $\chi(^{32}\text{S}) = 94.8\%$ та $\chi(^{34}\text{S}) = 4.37\%$. Для водню стабільними природними ізотопами є ^1H та $^2\text{H}(\text{D})$ з відносними молярними концентраціями, відповідно, $\chi(^1\text{H}) = 99.986\%$ та $\chi(^2\text{H}) = 0.014\%$.

- 5.2** Враховуючи лише перелічені вище ізотопи, наведіть усі ізотопологи H_2S . 3pt

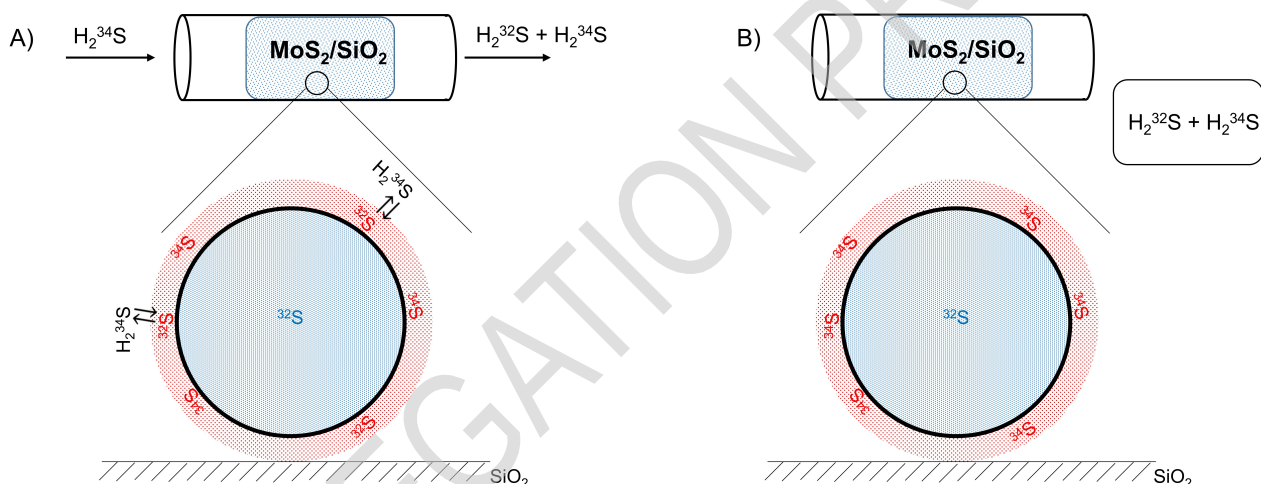
- 5.3** Враховуючи лише перелічені вище ізотопи, наведіть усі ізотопологи H_2S , що містять одночасно ядра D та ^{34}S , і для кожного розрахуйте відповідний відносний молярний вміст у %.

Десульфуризація - це каталітичний процес, який зазвичай проводять над каталізатором MoS_2 , нанесеним на SiO_2 ($\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$). Для дослідження поверхні каталізатора можна використовувати методи ізотопного обміну. Реакція ізотопного обміну відбувається на межі розділу газ-тверда фаза, в результаті чого відбувається обмін виключно поверхневих атомів. У першому наближенні, внутрішні атоми не беруть участі в обміні (рисунок 2).

В експерименті ізотопний обмін між каталізатором $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ (масова частка Mo $w_{\text{Mo}} = 4.280$ мас.%,

спочатку містить лише ^{32}S) і газоподібним ізотопно міченим H_2^{34}S досліджували в проточному реакторі (**рисуюнок 2**). Каталізатор $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ $m_{\text{cat}} = 1.2350$ г витримували в струмені ($p = 1.00$ бар, $v = 20.0$ мл хв.⁻¹, $T = 23.0$ °C) газової суміші, що містить H_2^{34}S , збалансований Ar (об'ємна частка $\phi_{\text{H}_2^{34}\text{S}} = 1.00$ об.%, H_2^{34}S , ізотопна чистота $^{34}\text{S} \alpha = 99.95$ мол.%).

Тривалість експерименту становила $t = 10.0$ хв, газ із виходу збирали протягом усього експерименту. Виміряна частка ізотопу ^{34}S серед атомів сірки (γ) у зібраній газовій фазі становила $\gamma = 87.3$ мол.%. Припустіть поведінку ідеального газу, і що елементний (не ізотопний!) склад MoS_2 на поверхні та в об'ємі ідентичний, і до кінця експерименту всі атоми сірки з поверхні обмінюються з газовою фазою.



Рисуюнок 2. Схематичне зображення експерименту в процесі (A) та на завершальному етапі (B). Атоми сірки на поверхні показані червоним кольором, атоми сірки в об'ємі – синім. Атоми молібдену не показані.

5.4 **Обчисліть** кількість обмінених атомів сірки $n(S)_{\text{surface}}$, дайте відповідь у молях. 5pt

Якщо вам не вдалося обчислити загальну кількість обмінених атомів сірки, використовуйте значення $1.53 \cdot 10^{-5}$ моль в усіх наступних розрахунках.

Припустіть, що фаза MoS_2 складається з однорідних сферичних частинок, і в кінці експерименту всі атоми сірки, розташовані на поверхні, обмінялися, а внутрішні атоми не брали участі в реакції обміну. Густина MoS_2 ρ складає $\rho = 5.06$ г см⁻³, середня площа, зайнята атомами S і Mo на поверхні, дорівнює, відповідно, $A_S = 3.00 \cdot 10^{-19}$ м² та $A_{\text{Mo}} = 5.00 \cdot 10^{-19}$ м². Площу кулі з радіусом R можна обчислити як $S = 4\pi R^2$, а її об'єм як $V = \frac{4}{3}\pi R^3$. Припустіть, що ізотопний склад не впливає на густина MoS_2 .

5.5 **Обчисліть** радіус R частинок MoS_2 , дайте відповідь у нм. 8pt

Насправді ізотопно-мічені атоми з поверхні дифундують у середину, а немічені атоми із середини рухаються до поверхні, зазнаючи поступового обміну (**рисунок 3А**). Тому для даного моменту частка мічених атомів усередині частинки зменшується від поверхні частинки до її центру. Одночасно зі збільшенням часу обміну збільшується участь внутрішніх атомів у реакції обміну, як зображено на **рисунку 3В**.

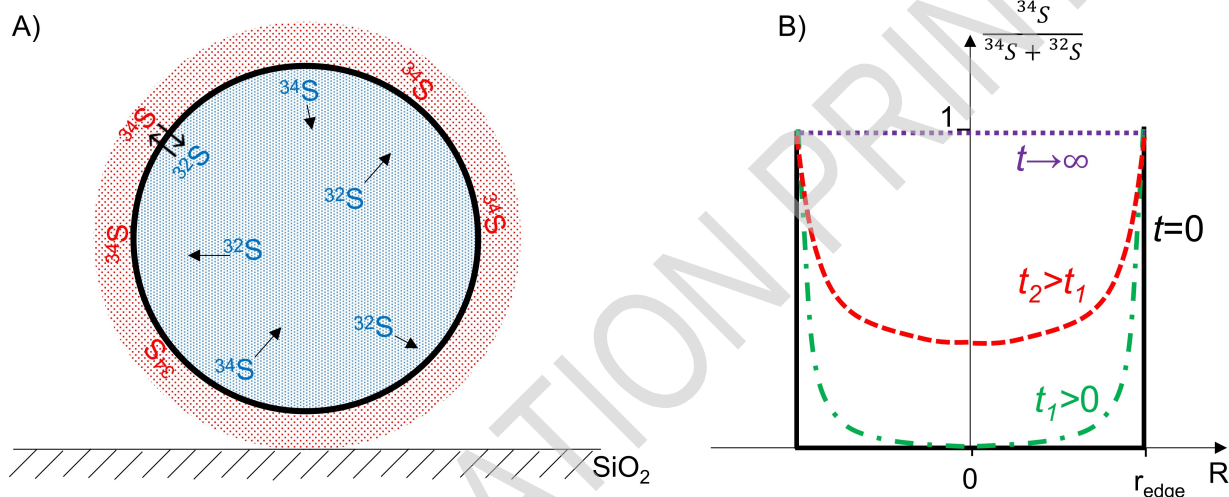
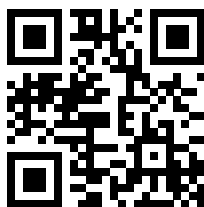


Рисунок 3. А) Схематичне зображення дифузії ізотопів сірки від поверхні до внутрішнього об'єму частинки MoS_2 . Атоми сірки на поверхні показані червоним кольором, атоми сірки в об'ємі – синім. Атоми молібдену не показані. **В)** Частка атомів ^{34}S в об'ємі частинки як функція часу та відстані від її центру. r_{edge} відповідає радіусу частинки MoS_2 .

Наприкінці експерименту поверхневі атоми повністю обмінюються, також, завдяки дифузії, обмінюється частина внутрішніх атомів. Частку F обмінених внутрішніх атомів ($n(S)_{\text{bulk}}^{\text{ex}}$) і загальну кількість атомів сірки ($n(S)_{\text{bulk}}^{\text{total}}$) у внутрішньому об'ємі частинки можна обчислити наступним чином: $F = n(S)_{\text{bulk}}^{\text{ex}}/n(S)_{\text{bulk}}^{\text{total}} = 1 - e^{-\frac{D \cdot t}{R^2}}$, де t — час експерименту з обміну (див. вище), R — розмір частинки (радіус для частинки сферичної форми), а D — коефіцієнт дифузії. Описаний вище каталізатор незалежно дослідили методом електронної мікроскопії, яка показала, що частинки MoS_2 є рівномірно розподіленими сферами з радіусом 35.0 нм.

- 5.6** Використовуючи $R=35.0$ нм як радіус та дані експерименту обміну, описаного вище, обчисліть коефіцієнт дифузії D для дифузії атомів сірки в MoS_2 , дайте відповідь у $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. У своїх розрахунках використовуйте наступне наближення: $e^x \approx 1 + x$ для $x \ll 1$. 12.5pt

**Гідродесульфування - Листи Відповідей**

7% балів							
Питання	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Всього
Максимум	2.5	3	3.5	5	8	12.5	34.5
Оцінка							

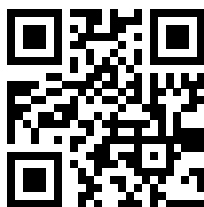
5.1 (2.5 pt)

Намалюйте структуру продуктів від **A** до **E** гідродесульфурації тіофену, знаючи, що **A** та **B** є циклічними регіоізомерами, а **C** є циклічним.

A	B	C	D	E

5.2 (3 pt)

Перелічіть усі ізотопологи H_2S , враховуючи лише ізотопи, перераховані в умові.

**5.3** (3.5 pt)

Враховуючи лише ізотопи, перелічені в умові, **перечисліть** усі ізотопологи H_2S , що містять одночасно ядра D та ^{34}S , і для кожного **розрахуйте** відповідний відносний молярний вміст у %.

_____ %

_____ %

5.4 (5 pt)

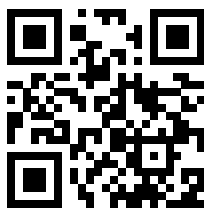
Обчисліть число обмінених атомів сірки $n(S)_{\text{surface}}$, дайте відповідь у молях.

$n(S)_{\text{surface}} =$ _____ mol

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



UKR-1 T-5 A-3

A5-3
Ukrainian (Ukraine)

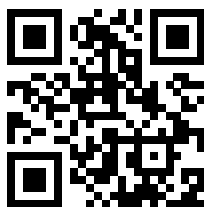
5.5 (8 pt)

Обчисліть радіус R частинок MoS_2 , дайте відповідь у нм.

5.5 (cont.)

DELEGATION PRINT

$R =$ _____ nm

**5.6** (12.5 pt)

Використовуючи $R=35.0$ нм як радіус та дані експерименту з обміну, описаного вище, **обчисліть** коефіцієнт дифузії D для дифузії атомів сірки в MoS_2 , дайте відповідь у $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

DELEGATION PRINT

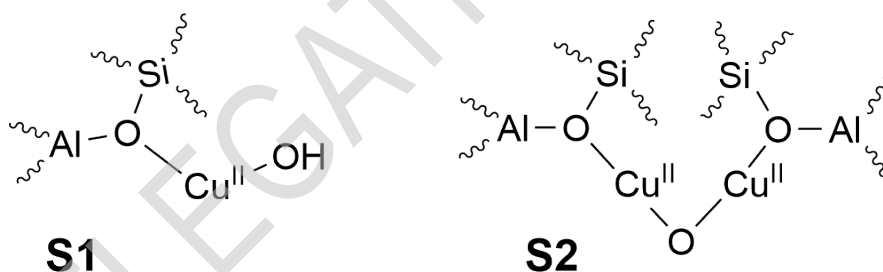
$$D = \underline{\hspace{10em}} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

3 Метану в Метанол!

7% балів											
Завдання	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	6.10	Сума
Максимум	2	4	1	2	4	3	3	3	4	6	32
Оцінка											

Метан широко доступний як природний газ, що робить його привабливою сировиною для хімічної промисловості, наприклад для виробництва метанолу. Однак контролювати цей процес складно, оскільки метанол окиснюється легше, ніж метан.

Переокиснення вдається уникнути, застосувавши циклічний хімічний процес, в якому активні центри купрум-обмінних цеолітних каталізаторів надають лише один атом кисню, необхідний для окиснення до метанолу і витрачаються. На другому етапі каталізатор регенерується киснем за відсутності метану. Схема нижче показує два потенційних купрум-вмісних каталітичних центри.

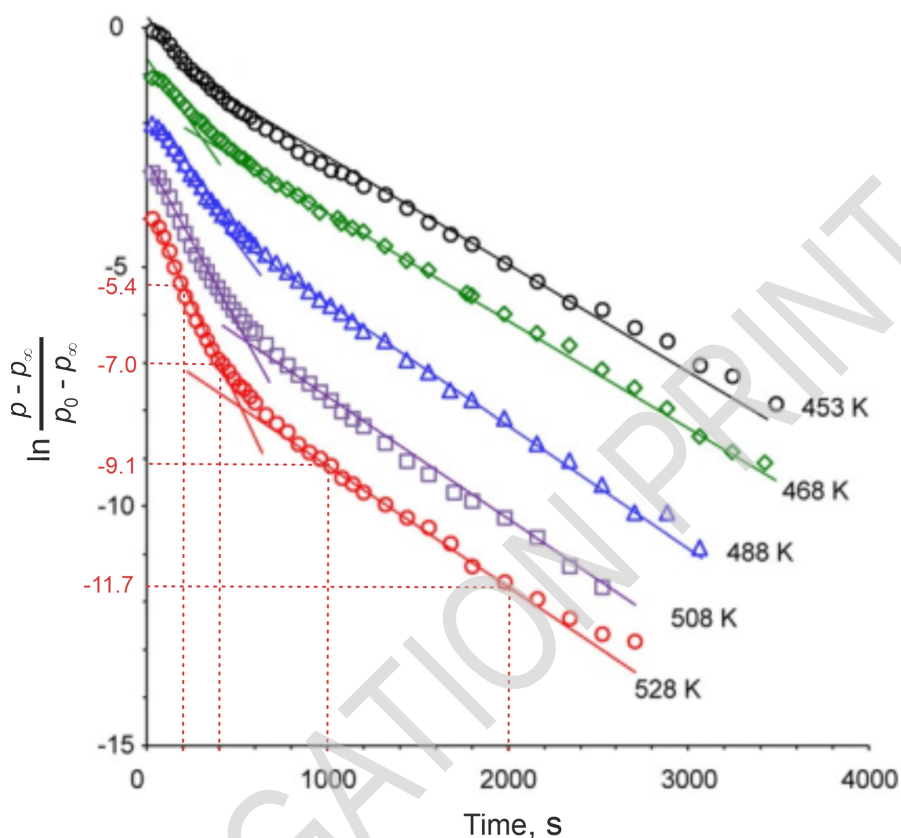


Під час перебігу реакції Cu^{II} відновлюється до Cu^{I} .

6.1 **Вкажіть** кількість сайтів **S1** і **S2**, необхідно для окиснення однієї молекули метану до метанолу. 2pt

За відсутності кисню утворений метанол не десорбується з цеоліту. Якщо реакція проводиться в посудині з постійним об'ємом та температурою (в автоклаві), то падіння тиску виникає лише внаслідок витрачення метану, який можна вважати ідеальним газом. В автоклаві об'ємом 1 л, що містить 200 мг цеоліту, який містить 4.3% купруму за масою, початковий тиск метану $p_0 = 933$ Па впав до $p_{\infty} = 925$ Па після завершення реакції при 528 К.

6.2 **Обчисліть** відсоток купруму, який прореагував. 4pt



Малюнок 1: Напівлогарифмічний графік нормалізованого тиску метану p залежно від часу для реакції з купрум-вмісним цеолітом, що містить сайти **S1** та **S2**, в автоклаві за різних температур. Символи позначають точки експериментальних даних. Суцільні лінії є лінійними наближеннями до відповідних діапазонів часу. Пунктирні лінії наведені для наочності.

6.3 Експериментальні дані наведено на **Малюнку 1**. На основі цього **визначте** (псевдо)порядок окиснення CH_4 та **позначте хрестиком** правильне твердження в **листах відповідей**. 1pt

6.4 **Запишіть** кінетичне рівняння окиснення CH_4 , яке узгоджується з експериментальними даними за даних умов. Звертаємо увагу, що воно може залежати від концентрації CH_4 , а також від кількості центрів **S1** і **S2** і констант швидкості. 2pt

6.5 **Позначте хрестиком** правильні твердження в **листах відповідей**. 4pt

Парамагнітні центри **S1** можна спостерігати за допомогою спектроскопії електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), тоді як діамагнітні сайти **S2** не дають сигналу ЕПР. Спектроскопія ЕПР вимірює кількість електронних спінів. Таким чином, кількість сайтів **S1** пропорційна подвійному інтегралу I_2 спектра ЕПР, тобто $[S1] \propto I_2$. Спектри вимірювали за різних температур T і за кожної температури в різний час t після початку реакції.

6.6 **Виведіть** лінійне рівняння, яке встановлює залежність між $I_2(t)$ та константою швидкості зменшення кількості центрів **S1**. 3pt

6.7 **Позначте хрестиком у Таблиці в листах відповідей** кожне вимірювання, яке потрібно відкалібрувати за відомим стандартом Cu(II). 3pt

З вимірювань ЕПР відомо, що константа швидкості реакції з сайтами **S1** при 528 К складає $2.604 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

6.8 З урахуванням **Малюнку 1** і **грунтуючись на розрахунках**, **позначте хрестиками у листах відповідей**, метан реагує швидше чи повільніше з центрами **S2**, ніж з центрами **S1**. 3pt

Метанол можна далі перетворити на цінні олефіни за допомогою різних цеолітних каталізаторів. У цьому процесі можна спостерігати проміжний продукт із молярною масою 86,09 г/моль, елементний аналіз (55.8% С, 7.0% Н за масою) та спектр ЯМР ^1H , що складається із сигналів з чотирма різними хімічними зсувами (**a**: 12.2 ppm (1H, s), широкий, зникає при додаванні D_2O ; **b**: 6.3 ppm (1H, d); **c**: 5.7 ppm (1H, d); **d**: 2.0 ppm (3H, s)).

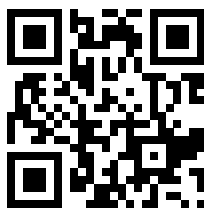
6.9 **Намалюйте** будову проміжного продукту та **позначте в ній** протони **a** і **d**. 4pt

Міністерство енергетики Сполучених Штатів визначило 12 хімічних сполук, які містять лише С, Н та О, як хімічні речовини-платформи. Це найперспективніші сполуки, які легко синтезувати з відновлюваних ресурсів і з кількома цільовими похідними, які можна синтезувати з них.

Однією з них є сполука **A**, яка може бути або додатково функціоналізована, або використана, наприклад, у медичних цілях або в миючих засобах.

- ^1H ЯМР в DMSO: 7.81 ppm (**a**, s), 13.0 ppm (**b**, s, широкий, зникає при додаванні D_2O), обидва сигнали мають однакове значення інтегралу.
- ^{13}C ЯМР: 165.1 ppm (**1**), 150.6 ppm (**2**) and 120.6 ppm (**3**).
- Молярна маса: $156.03 \text{ g mol}^{-1}$. Елементний аналіз (EA): 46.15% С, 2.56% Н за масою.

6.10 **Наведіть** можливу структуру **A** та **позначте в ній** всі протони та атом карбону (**1**). 6pt



3 Метану в Метанол! - Листи відповідей

7% балів											
Питання	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	6.10	Всього
Максимум	2	4	1	2	4	3	3	3	4	6	32
Оцінка											

6.1 (2 pt)

Вкажіть кількість сайтів **S1** і **S2**, необхідних для окиснення однієї молекули метану до метанолу.

6.2 (4 pt)

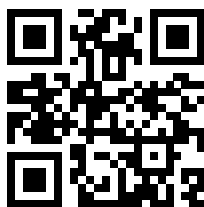
Обчисліть відсоток купруму, який прореагував.

_____ %

6.3 (1 pt)

Експериментальні дані наведено на **Малюнку 1**. На основі цього **визначте** (псевдо)порядок окиснення CH_4 . **Позначте хрестиком** правильне твердження в листах відповідей.

- Реакція має (псевдо)нульовий порядок.
- Реакція має (псевдо)перший порядок.
- Реакція має (псевдо)другий порядок.



6.4 (2 pt)

Запишіть кінетичне рівняння окиснення CH_4 , яке узгоджується з експериментальними даними за даних умов. Звертаємо увагу, що воно може залежати від концентрації CH_4 , а також від кількості центрів **S1** і **S2** і констант швидкості.

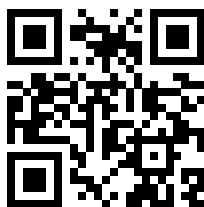
6.5 (4 pt)

Позначте хрестиком правильні твердження:

- Принаймні два типи мідних центрів реагують, кожен з різною константою швидкості.
- Загальне окиснення метану купрум-вмісним цеолітом, відбувається швидше за вищої температури.
- За вищої температури більша частка мідних центрів прореагує на момент завершення реакції.
- Одна з реакцій стає повільнішою за вищої температури.

6.6 (3 pt)

Виведіть лінійаризоване рівняння залежності $I_2(t)$ від константи швидкості зменшення кількості центрів **S1**.

**6.7** (3 pt)

Позначте хрестиком кожне вимірювання, яке потрібно відкалібрувати за відомим стандартом Cu(II).

- Загальна кількість парамагнітних Cu(II) центрів у зразку
- Концентрація парамагнітних Cu(II) центрів у зразку
- Константа швидкості
- Типи різних парамагнітних форм Cu(II) у зразку

6.8 (3 pt)

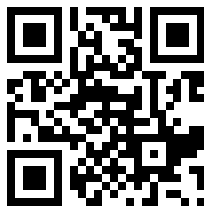
З урахуванням **Малюнку 1** в умові, і **ґрунтуючись на розрахунках, визначте**, метан реагує швидше чи повільніше з центрами **S2**, ніж з центрами **S1**. Правильне твердження **відмітьте хрестиком**.

- Метан швидше реагує з **S1**.
- Обидві швидкості реакції однакові.
- Метан швидше реагує з **S2**.

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



UKR-1 T-6 A-4

A6-4
Ukrainian (Ukraine)

6.9 (4 pt)

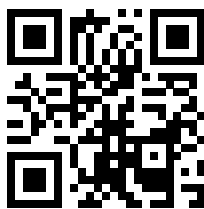
Наведіть будову проміжного продукту та **позначте в ній** протони **a** і **d**.

DELEGATION PRINT

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



UKR-1 T-6 A-5

A6-5
Ukrainian (Ukraine)

6.10 (6 pt)

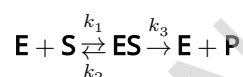
Наведіть можливу структуру **A** та **позначте в ній** всі протони та атом карбону **1**.

DELEGATION PRINT

Ферментативна Кінетика

7% балів						
Питання	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	Сума
Максимум	3	4	2	8	17	34
Оцінка						

Механізм Міхаеліса-Ментен (ММ) був запропонований у 1913 році для опису кінетики ферментного каталізу. У цьому механізмі фермент **E** каталізує перетворення субстрату **S** на продукт **P**:



Початкова швидкість ферментативної реакції за механізмом ММ зазвичай описується формулою:

$$v_0 = \frac{v_{\max}[S]_0}{[S]_0 + K_M} \quad (1)$$

коли початкова концентрація **E** значно нижча за початкову концентрацію **S** ($[E]_0 \ll [S]_0$). Константа Міхаеліса визначається як $K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$. Початкова швидкість також може бути виражена через добуток відносного потоку j та $[E]_0$:

$$v_0 = j[E]_0 \quad (2)$$

Нотатка: Запитання 7.1 і 7.2 можуть мати одну, декілька або жодної правильної відповіді.

7.1 **Виберіть** правильну(і) альтернативну(і) формулу(и) для розрахунку початкової швидкості (v_0) вирази (1) та (2) **на бланку відповідей**. $[ES]_{\max}$ - максимальна концентрація **ES** комплексу. 3pt

7.2 **Виберіть** пару(и) вісей (y проти x) **на бланку відповідей**, які можуть дати лінійний графік. 4pt

Багато ферментів каталізують перетворення не одного, а одразу кількох субстратів. Проте, якщо концентрація одного із субстратів набагато вища за концентрацію іншого субстрату або підтримується постійною, ММ-кінетику також можна використовувати. Далі ми розглянемо *дві незалежні ферментативні системи*, які описуються ММ-кінетикою.

Ферментна Система I

Фермент **E** перетворює субстрати **A** та **B** на продукти **P_A** та **P_B**. У разі швидкого встановлення предрівноваги між вільним ферментом та всіма комплексами фермент-субстрат, для розрахунку v_0 виконується наступне рівняння:

$$v_0 = \frac{k[E]_0[A]_0[B]_0}{(K + [A]_0)(K + [B]_0)} \quad (3)$$

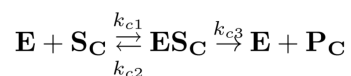
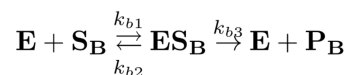
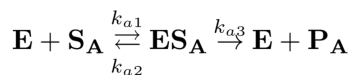
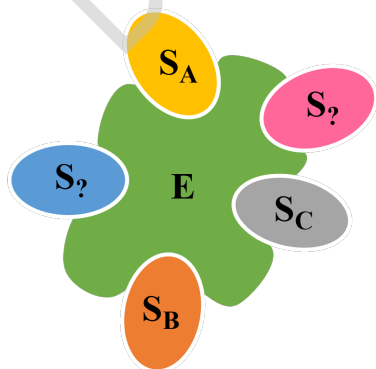
k - константа швидкості однієї з реакцій. Однакова константа рівноваги K описує дисоціацію будь-якого субстрату з відповідного активного центру ферменту **E**.

7.3 Покажіть, що рівняння (3) зводиться до формули ММ-кінетики (1), якщо концентрацію субстрату **B** підтримується на постійному рівні c_0 . Дайте вираз для v_{\max} у цьому випадку. 2pt

7.4 Запропонуйте кінетичну схему для ферментативної системи I, що відповідає рівнянню (3), із зазначенням усіх проміжних продуктів. Наведіть реакцію з константою швидкості k . 8pt

Ферментна Система II

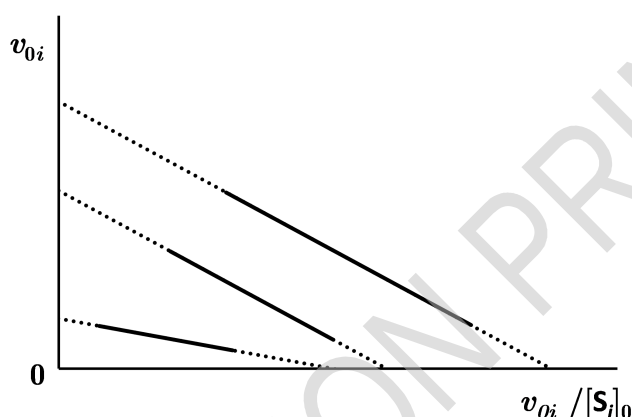
Фермент **E** має п'ять активних сайтів (сайтів зв'язування), кожен з яких специфічний до одного з субстратів **S_A**, **S_B**, або **S_C**, які селективно перетворюються на продукти **P_A**, **P_B** або **P_C** відповідно. Для кожного субстрату існує принаймні один активний сайт. Кожен активний сайт є незалежним від інших.



Для **E**, відомо, що:

1. Спорідненість до S_C вища, ніж до S_B .

2. Графік v_{0i} від $v_{0i}/[S_i]_0$, відомий як графік Іді-Хофсті, для S_A, S_B, S_C , зі швидкістю, наведеною на один активний сайт (v_{0i}), показано нижче, але масштаб і опис не позначені.



3. Коли E насичується субстратами S_A, S_B, S_C , кількість каталітичних циклів (TON) для S_C на один сайт становить 10200 хв^{-1} , а всього за секунду синтезується 2023 молекул продуктів P_A, P_B, P_C загалом. При цьому за годину утворюється не більше $5.94 \cdot 10^6$ молекул P_A and P_B .

4. При еквімолярних концентраціях S_A, S_B, S_C , які принаймні в 1000 разів нижче за відповідне значення K_M , концентрації P_A, P_B, P_C стають пропорційними каталітичній ефективності ($\epsilon_i = \frac{k_{i3}}{K_{M,i}}$), а їх співвідношення дорівнює 3 : 2 : 5, відповідно.

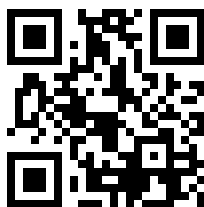
5. Два ES_i комплекси мають рівні константи швидкості дисоціації до E та S_j . Бар'єр активації для реакції ES_C у вихідні сполуки становить $1266 \text{ Дж моль}^{-1}$ і є вищим, ніж потрібен для перетворення на кінцеві продукти. Припустимо, що передекспоненціальні множники однакові для обох реакцій і $T = 25^\circ\text{C}$.

6. Для реакції $E + S_j$: $k_{c1} = 1.57 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ та $k_{a1} = k_{b1}$.

7.5 Заповніть таблицю на бланку відповідей та надайте свої розрахунки. 17pt

Підказки:

- Використайте інформацію з пунктів 1. і 2. для знаходження відношення між $K_{M,A}$, $K_{M,B}$ та $K_{M,C}$ (<, >, =).
- Інформація з пунктів 3. і 5. дозволяє заповнити перший стовпчик (кількість активних центрів для кожного субстрату) та останній рядок (всі константи для субстрату S_C) таблиці. *Перевірте, щоб сума активних центрів дорівнювала 5.*



Ферментативна Кінетика - Лист Відповідей

7% балів						
Питання	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	Всього
Максимум	3	4	2	8	17	34
Оцінка						

7.1 (3 pt)

Позначте хрестиком правильну(і) альтернативну(і) формулу(и) для розрахунку початкової швидкості (v_0) для виразів (1) та (2):

- $v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]_0[\mathbf{S}]_0}{[\mathbf{S}]_0 + K_M}$

 $v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]}{1 + K_M/[\mathbf{S}]_0}$

 $v_0 = j[\mathbf{ES}]_{\max}$
- $v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]_0[\mathbf{ES}]_{\max}}{[\mathbf{S}]_0 + K_M}$

 $v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]_0}{1 + K_M/[\mathbf{S}]_0}$

 $v_0 = \frac{j[\mathbf{E}]_0}{K_M + [\mathbf{S}]_0}$

7.2 (4 pt)

Позначте хрестиком пару(и) вісей (y vs. x) які можуть дати лінійний графік.

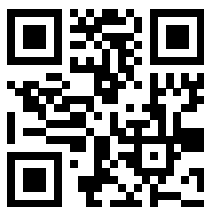
- v_0 vs. $1/[\mathbf{S}]_0$

 v_0 vs. v_0/K_M

 v_0 vs. K_M/v_0
- $1/v_0$ vs. $v_0/[\mathbf{S}]_0$

 $1/v_0$ vs. v_0/K_M

 $[\mathbf{S}]_0/v_0$ vs. $[\mathbf{S}]_0$

**7.3** (2 pt)

Покажіть, що рівняння (3) зводиться до формули ММ-кінетики (1), якщо концентрація субстрату B підтримується на постійному рівні c_0 :

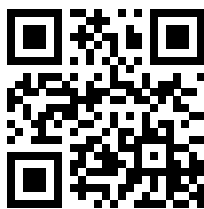
Дайте вираз для v_{\max} у цьому випадку:

$$v_{\max} = \underline{\hspace{10cm}}$$

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



UKR-1 T-7 A-3

A7-3

Ukrainian (Ukraine)

7.4 (8 pt)

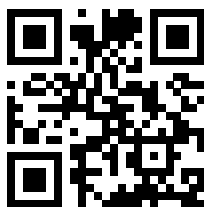
Запропонуйте кінетичну схему для ферментативної системи I, що відповідає рівнянню (3), із зазначенням усіх проміжних продуктів. **Наведіть** реакцію з константою швидкості k .

DELEGATION PRINT

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



UKR-1 T-7 A-4

A7-4

Ukrainian (Ukraine)

7.5 (17 pt)

Заповніть таблицю:

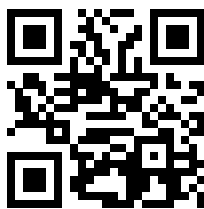
	Кількість активних сайтів	k_1	k_2	k_3	K_M
S_A					
S_B					
S_C		$1.57 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$			

DELEGATION PRINT

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



UKR-1 T-7 A-5

A7-5
Ukrainian (Ukraine)

7.5 (cont.)

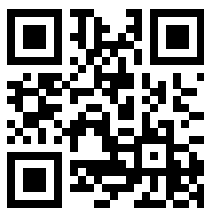
Запишіть свої розрахунки:

DELEGATION PRINT

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



UKR-1 T-7 A-6

A7-6
Ukrainian (Ukraine)

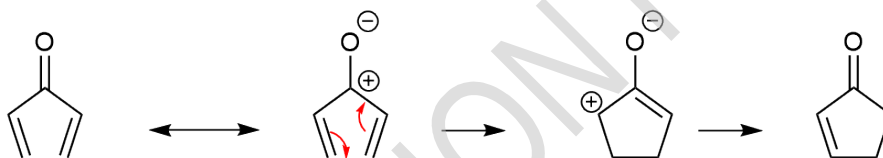
7.5 (cont.)

DELEGATION PRINT

Реакція Назарова

7% балів							
Питання	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	Всього
Максимум	5	2	6	2	8	8	31
Оцінка							

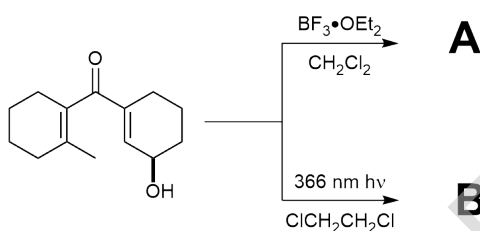
Реакція Назарова часто використовується для синтезу циклопентенонів з дивінілкетонів. Ця реакція є електроциклічною з наступним переносом протону.



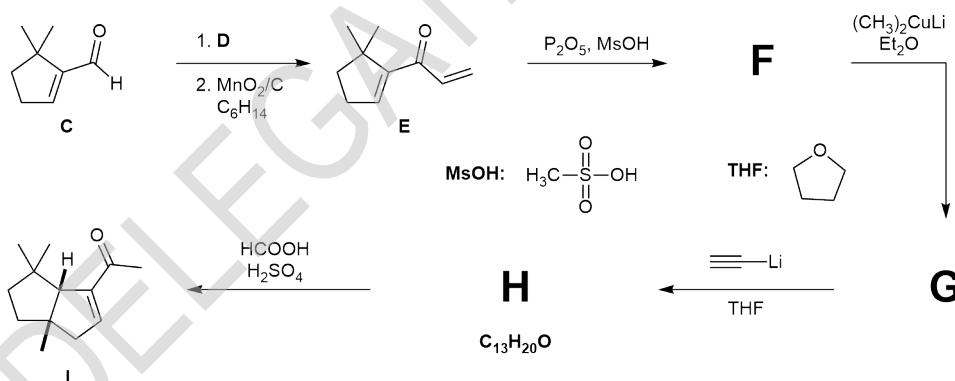
- 8.1** Намалюйте π -молекулярні орбіталі, що описують реакцію Назарова. Заповніть електронами відповідні енергетичні рівні. **Відмітьте** хрестиком **i)** ВЗМО (вищу зайняту молекулярну орбіталь) та **ii)** НВМО (нижчу вільну молекулярну орбіталь). Для цього питання можете розглядати дивінілкетон як пентадієніл катіон з п'ятьма p -орбіталями. 5pt

- 8.2** Зважаючи на π -молекулярні орбіталі які ви визначили у Питанні 8.1, передбачте за яких умов реакція Назарова з дивінілкетонем перебігає дисротаторно чи конротаторно. В таблиці з листів відповідей, позначте хрестиком за яких умов реакція є дозволеною. 2pt

- 8.3** Реакція Назарова була використана як ключова реакція в синтезі фарнезину. Для обох умов, наведених нижче, **наведіть** один з можливих продуктів для **A** та **B** з зазначенням їх стереохімії. Зауважте, що всі можливі продукти у спектрі ^1H ЯМР мають сигнал при 6.70 - 6.73 мч. 6pt



Синтез капнелену починається з ненасиченого альдегіду **C**, показаного нижче. Альдегід **C** в умовах **D**, з наступною обробкою MnO_2 сорбованого на вугіллі дає дивінілкетон **E**. Сполука **E** при дії суміші P_2O_5 та MsOH дає **F**, який був використаний у послідовності реакцій до ненасиченого кетону **I**.



- 8.4** **Оберіть** всі реагенти зі списку у листі **відповідей**, які підходять як **D**. 2pt

- 8.5** **Наведіть** будову проміжних продуктів **F**, **G** та **H** з зазначенням їх стереохімії. 8pt

Енон **I** при обробці $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$ та CuI у THF утворює сполуку **J**, яка після озонлізу утворює сполуку **K**, яка має сигнал при 9.61 мч в спектрі ^1H ЯМР. Обробка **K** 5% KOH у суміші THF та етеру дала сполуку **L**. Її гідрування на Pt-катализаторі в атмосфері H_2 привело до **M**, який було перетворено в капнелен.

Theory

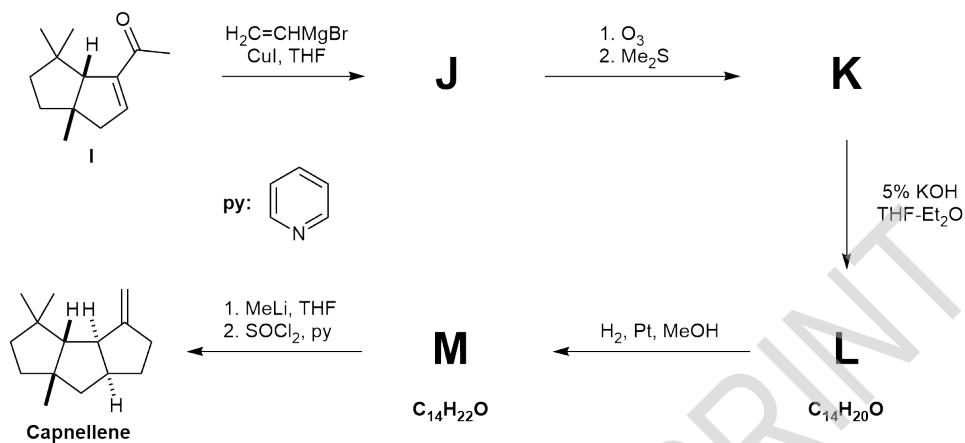


55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

UKR-1 T-8 Q-3

Q8-3

Ukrainian (Ukraine)



8.6 Наведіть структури J, K, L та M з зазначенням їх стереохімії..

8pt

DELEGATION PRINT



Реакція Назарова - Лист відповідей

5% балів							
Питання	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	Всього
Максимум	5	2	6	2	8	8	31
Оцінка							

8.1 (5 pt)

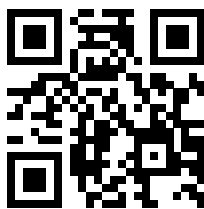
Намалюйте π -молекулярні орбіталі, що описують реакцію Назарова. Заповніть електронами відповідні енергетичні рівні. **Відмітьте** хрестиком i) ВЗМО (вищу зайняту молекулярну орбіталь) та ii) НВМО (нижчу вільну молекулярну орбіталь).

		i)	ii)
ψ_5	_____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ψ_4	_____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ψ_3	_____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ψ_2	_____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ψ_1	_____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

8.2 (2 pt)

Зважаючи на π -молекулярні орбіталі які ви визначили у Питанні 8.1, **передбачте** за яких умов реакція Назарова з дивінілкетонем перебігає дисротаторно чи конротаторно. В таблиці **позначте** хрестиком за яких умов реакція є дозволеною.

	дисротаторно	конротаторно
термічно		
фотохімічно		

**8.3** (6 pt)

Наведіть по одній структурі для **A** та **B**, зазначивши стереохімію.

A**B****8.4** (2 pt)

Позначте хрестиком реагент(и) зі списку, які підходять як **D**.

- $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$
- 1. NaBH_4 2. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$
- $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
- $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$, CuI

8.5 (8 pt)

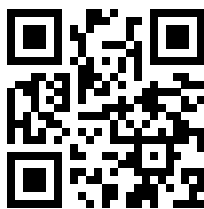
Наведіть будову проміжних продуктів **F**, **G** та **H**, зазначивши їх стереохімію.

F**G****H**

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



UKR-1 T-8 A-3

A8-3

Ukrainian (Ukraine)

8.6 (8 pt)

Наведіть структури **J**, **K**, **L** та **M**, зазначивши їх стереохімію.

J

K

L

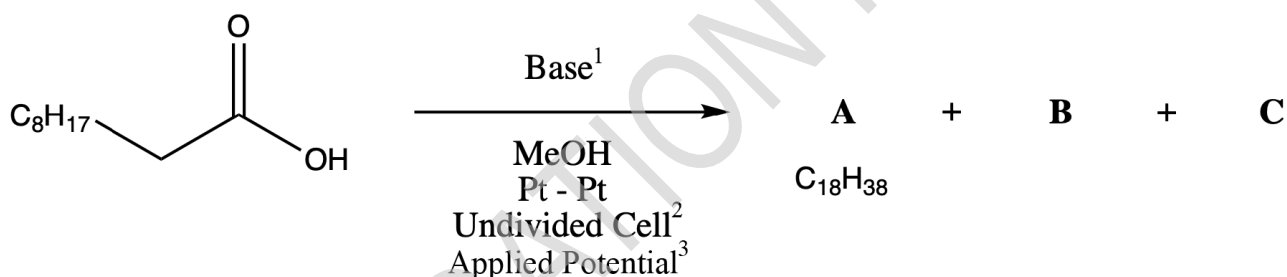
M

DELEGATION PRINT

Електроліз в органічному синтезі

6% балів								
Питання	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	Всього
Макимум	3	3	2	5	5	2	9	29
Оцінка								

Електроліз за Кольбе є димеризацію двох карбонових кислот, що супроводжується декарбоксілюванням. Реакція відбувається лише в тому випадку, якщо кислота депротонувана. Рівняння цієї реакції без коефіцієнтів наведено нижче.



Переклад:

1: Основа

2: Нерозділена комірка

3: Електричний струм

Під час реакції утворюються два гази, В та С. В реагує з $\text{Ca}(\text{OH})_2$, тоді як С є легкозаймистим.

9.1 Наведіть структурні формули А, В та С.

3pt

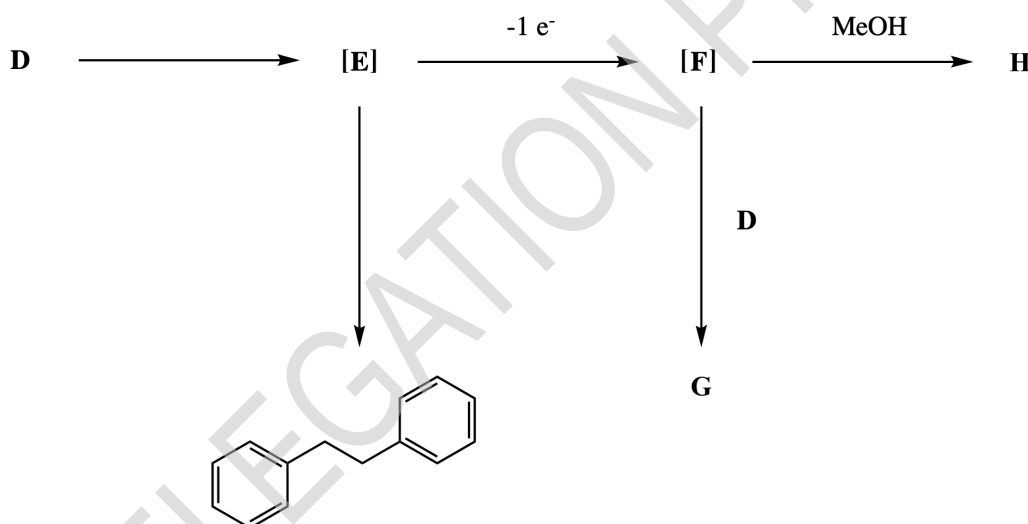
9.2 Реакція Кольбе формально є окисно-відновною, в якій карбоксилат окиснюється а розчинник відновлюється. Наведіть напівреакції окиснення та відновлення, а також повну окисно-відновну реакцію.

3pt

9.3 Наведіть структури відсутніх проміжних інтермедіатів в механізмі окислювального декарбоксилювання та утворення продукту. 2pt

Електроліз Кольбе зазвичай ефективний лише для алканів з довгим ланцюгом, а не для карбонових кислот, таких як **D**. Тут полегшується переокислення проміжного радикала **E** до позитивно зарядженої частки **F**.

F може реагувати з нуклеофілами з утворенням різних побічних продуктів, наприклад, він реагує з **D** з утворенням естеру **G**, а з MeOH з утворенням **H**.



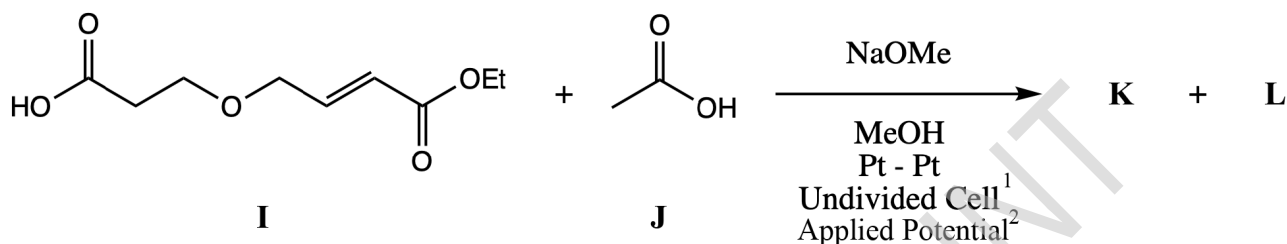
9.4 Наведіть структури **D-H**. 5pt

Електроліз карбонової кислоти **I** в присутності надлишку ко-кислоти **J** дає два основні продукти (за даними спектроскопії ¹H ЯМР), які не розділяються при хроматографії на силікагелі. Їхні спектроскопічні дані майже ідентичні. У спектрі ¹H ЯМР ці два продукта можна розрізнити лише за двома сигналами з невеликими хімічними зсувами. Спектр виглядає наступним чином (суміш продуктів 1:1):

¹H ЯМР (**K** та **L**): 4.18 – 4.08 (m, 4 H), 3.95 – 3.60 (m, 6 H), 3.43 (dt, 2 H, *J* = 7.8, 2.2 Hz), 2.55 – 2.25 (m, 4 H), 2.20 – 1.95 (m, 2 H), 1.65 – 1.50 (m, 2 H).

Специфічні сигнали для **K**: 1.26 (t, 3 H, *J* = 7.2 Hz), 1.20 (d, 3 H, *J* = 6.6 Hz).

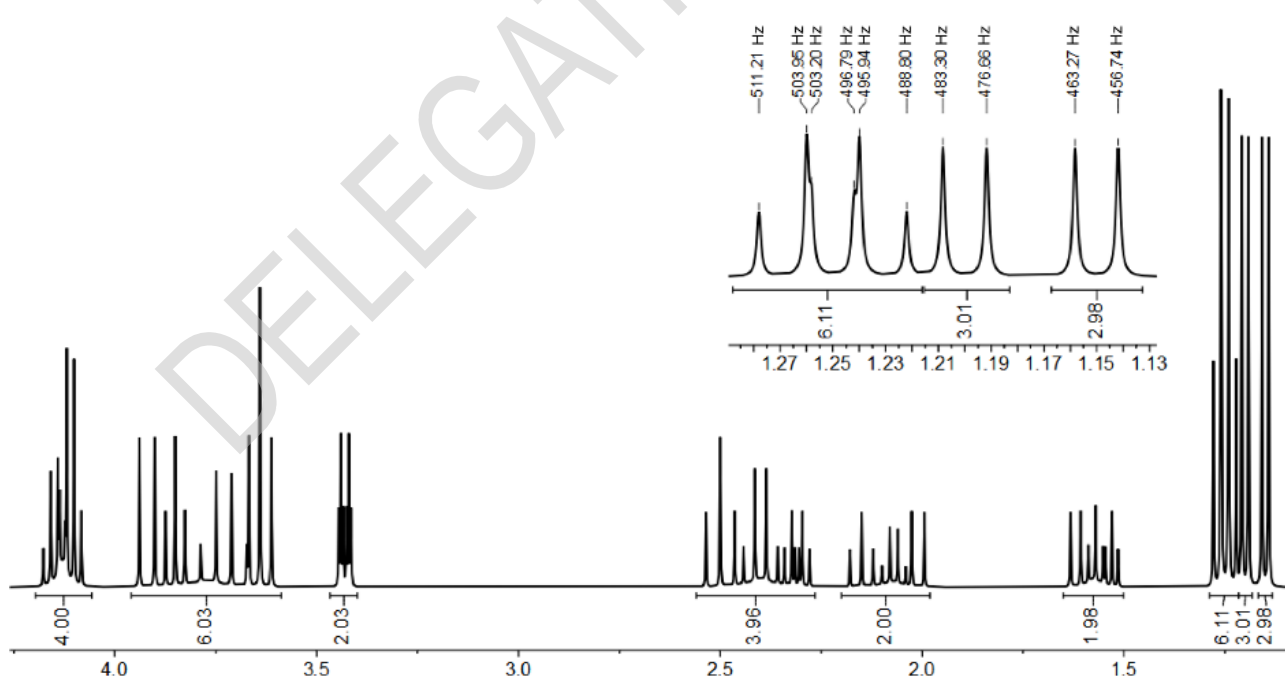
Специфічні сигнали для **L**: 1.24 (t, 3 H, $J = 7.2\text{Hz}$), 1.15 (d, 3 H, $J = 6.6\text{ Hz}$).



Переклад:

1: Нерозділена комірка

2: Електричний струм



9.5 Наведіть структури для обох продуктів **K** та **L**. Вкажіть, як ці два продукти пов'язані між собою. 5pt

Вибір матеріалу електрода може впливати на селективність органічної електросинтетичної реакції. Відновлювальний електроліз бензальдегіду (**M**) (16 мМ у 1М водному розчині KOH, Pt анод,

Theory



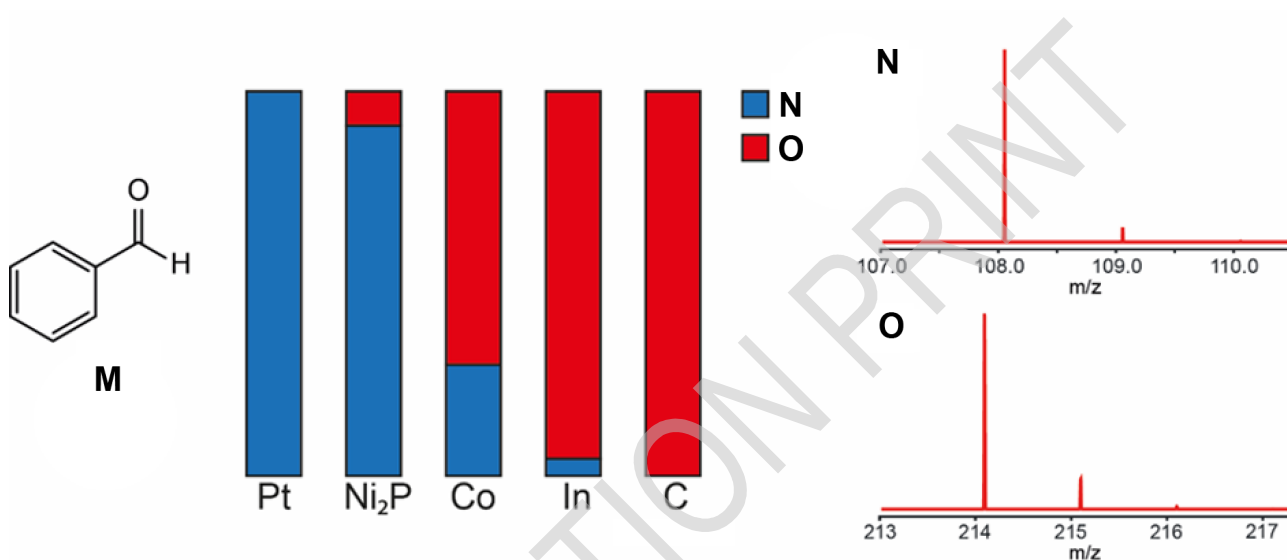
55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

UKR-1 T-9 Q-4

Q9-4

Ukrainian (Ukraine)

-1.3 В відносно Ag/AgO) дає різні продукти залежно від використаного матеріалу катода. Міцне зв'язування з поверхнею сприяє міжмолекулярним реакціям. На рисунку нижче показано розподіл продуктів для різних катодних матеріалів і мас-спектри продуктів.



9.6 Наведіть структуру N та O.

2pt

Алкени, такі як енольні етери, можуть бути окиснювально сполучені. Зазвичай це пов'язано з анодним окисненням алкенового фрагмента з утворенням катіона-радикала, який може бути перехоплений нуклеофілом.

Theory

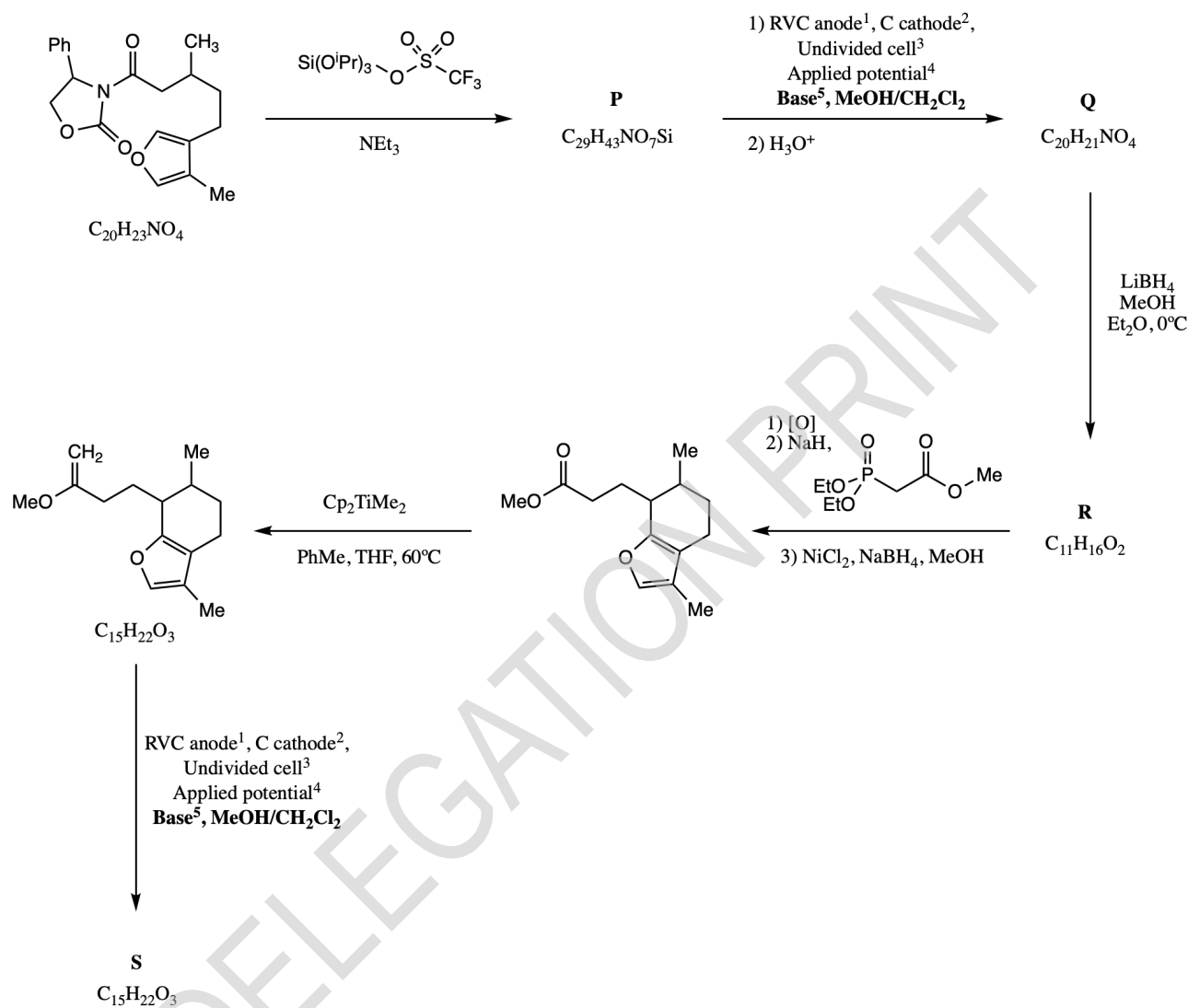


55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

UKR-1 T-9 Q-5

Q9-5

Ukrainian (Ukraine)



Переклад:

1: RVC = скловуглецевий анод

2: графітовий катод

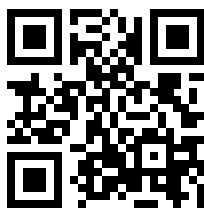
3: нерозділена комірка

4: електричний струм

5: основа

- 9.7 **Наведіть** структурні формули сполук **P**, **Q**, **R** та **S**. Вказувати стереохімію не обов'язково. *Підказка: S* є трициклічним продуктом. 9pt

DELEGATION PRINT



Електроліз в органічному синтезі - Лист Відповідей

6% балів								
Питання	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	Всього
Максимум	3	3	2	5	5	2	9	29
Оцінка								

9.1 (3 pt)

Нведіть структурні формули **A**, **B** та **C**.

A

B

C

9.2 (3 pt)

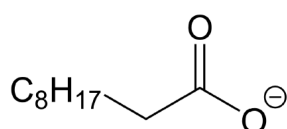
Напишіть напівреакції окиснення і відновлення та повну окисно-відновну реакцію.
Відновна напівреакція:

Окиснювальна напівреакція:

Повна окисно-відновна реакція:

**9.3** (2 pt)

Наведіть проміжні частки в механізмі окиснювального декарбоксилювання та утворення продукту.

Oxidation¹ →

↓ -B

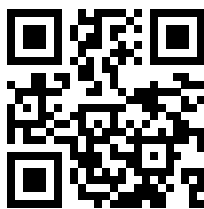
← Dimerisation²

A

Переклад:

1: Окиснення

2: Димерізація



9.4 (5 pt)

Наведіть структури D-H.

D

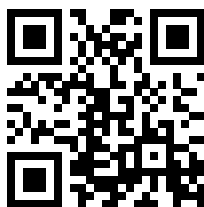
E

F

G

H

DELEGATION PRINT

**9.5** (5 pt)

Наведіть структури для обох продуктів **K** і **L**. **Відмітьте хрестиком** як ці два продукти пов'язані між собою.

K**L**

- Епімер
- Діастереомер
- Енантіомер
- Конституційний ізомер

9.6 (2 pt)

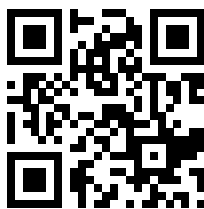
Наведіть структури **N** та **O**.

N**O**

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



UKR-1 T-9 A-5

A9-5
Ukrainian (Ukraine)

9.7 (9 pt)

Наведіть структури сполук P, Q, R та S.

P

Q

R

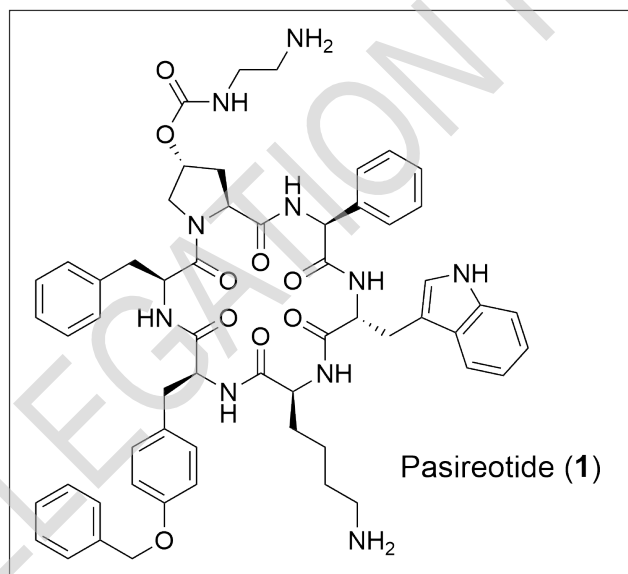
S

DELEGATION PRINT

Швейцарія - Країна Мрій і Фармацевтики))!

6% балів								
Питання	10.1	10.2	10.3	10.4	10.5	10.6	10.7	Всього
Максимум	2	11	6	6	6	6	2	39
Оцінка								

Пасиреотид (1) - це препарат пептидної природи, розроблений швейцарською фармацевтичною компанією Novartis для лікування хвороби Кушинга.



- 10.1** Визначте кількість стереоцентрів (n) у пасиреотиді (1). Обчисліть загальну кількість усіх можливих стереоізомерів (t) пасиреотиду (1). 2pt

Пасиреотид (1) є циклічним пептидом. Проміжний продукт його синтезу (лінійний пептид 2) можна отримати за допомогою твердофазного пептидного синтезу (SPPS) з використанням стратегії Fmoc/t-Bu, як показано на **Схемі 1**.

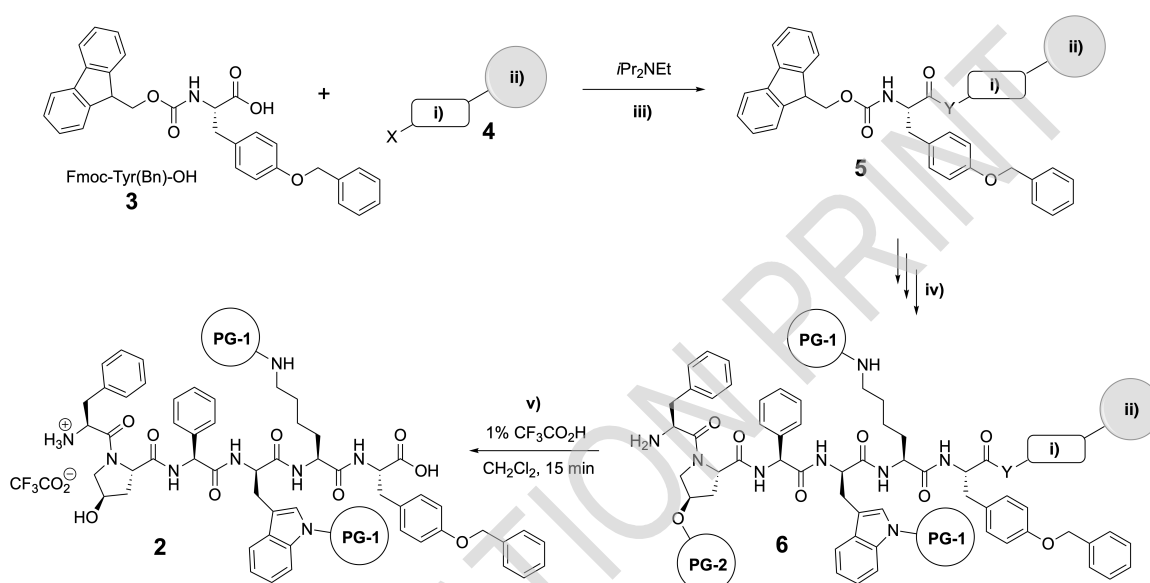
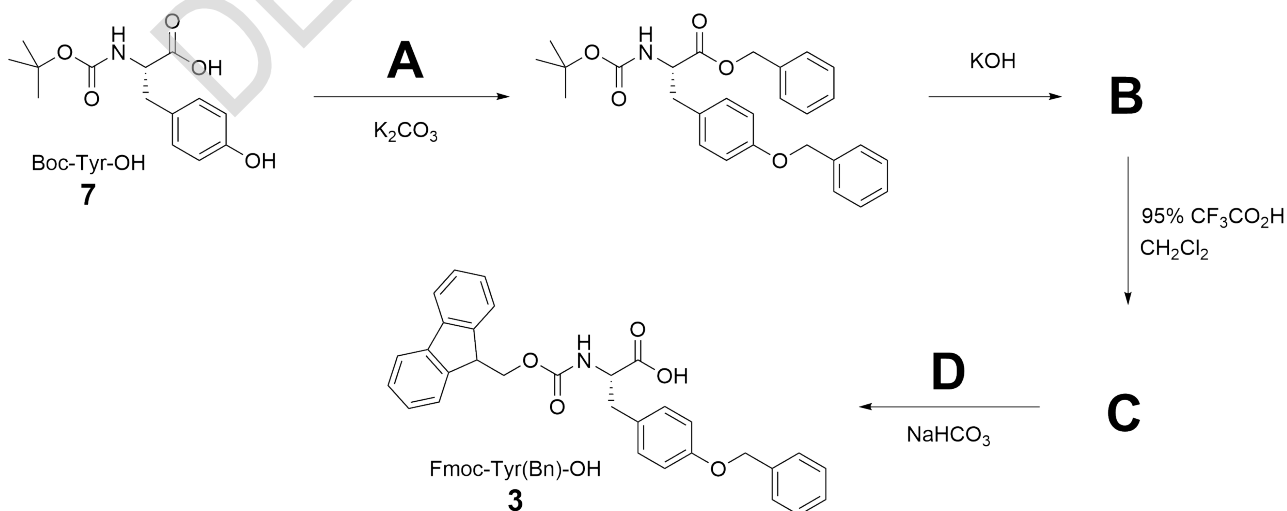


Схема 1: Твердофазний синтез лінійного пептиду 2. i) Лінкер; ii) Смола; iii) Взаємодія першої амінокислоти зі смолою; iv) повторення циклів: 1. зняття Fmoc захисту 2. пептидний синтез + фінальне зняття Fmoc захисту; v) Зняття пептиду зі смоли та зняття PG-2 захисту.

Синтез пептиду розпочинається з отримання Fmoc-Tyr(Bn)-OH (3) з Boc-Tyr-OH (7).



10.2 Намалюйте реагенти **A** і **D** та проміжні продукти **B** і **C** з синтезу Fmoc-Tyr(Bn)-OH (**3**) наведеного вище. 11 pt

Твердофазний синтез лінійного пептиду **2** починається з приєднання Fmoc-Tyr(Bn)-OH (**3**) до підходящого зв'язаного зі смолою лінкеру.

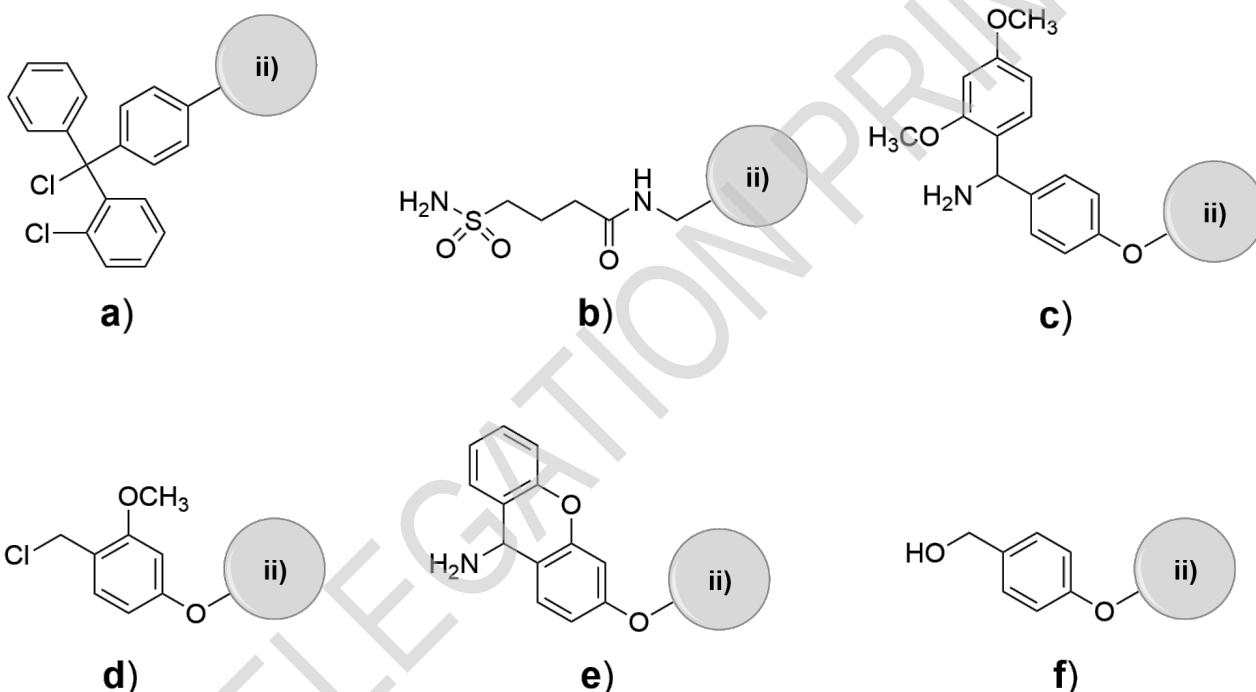


Схема 2. Запропоновані структури лінкерів **4**. ii) Смола; а) 2-Chlorotrityl-chloride лінкер б) Safety-catch лінкер в) Rink amide лінкер г) SASRIN-chloride лінкер е) Sieber amide лінкер ф) Wang лінкер.

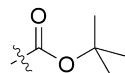
10.3 Виберіть лінкер(-и) **4**, які підходять для твердофазного синтезу пептиду **2** за **Схемою 1**. Неправильний вибір призведе до зменшення балу за питання, але не нижче нуля. 6 pt



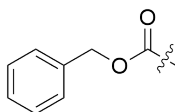
g



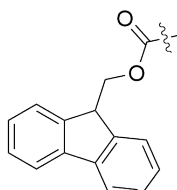
h



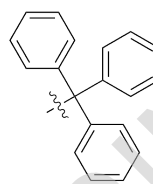
i



j



k



l

- 10.4** Виберіть найбільш підходящі захисні групи PG-1 та PG-2 для твердофазного синтезу **2** за Схемою 1, які можуть бути незалежно зняті (ортогональні) в присутності всіх інших функціональних груп, присутніх в пасиреотиді (**1**). Тільки одна відповідь є правильною для кожної з захисних груп. 6pt

Далі лінійний пептид **2** вступає у внутрішньомолекулярну реакцію амідування з утворенням циклічного пептиду **8** за такою схемою:

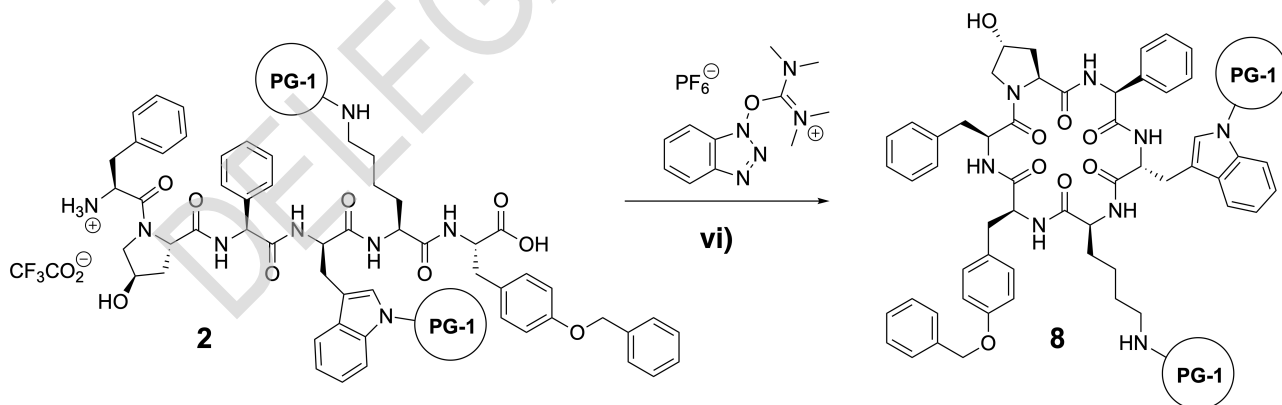


Схема 3. vi) Основа.

- 10.5** Виберіть у бланку відповідей правильне(-ні) твердження, що стосуються наведеної вище циклізації пептиду **2** у пептид **8**. Відповідні структури наведені на Схемі 4 нижче. Неправильний вибір призведе до зменшення балу за питання, але не нижче нуля. 6pt

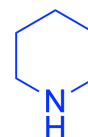
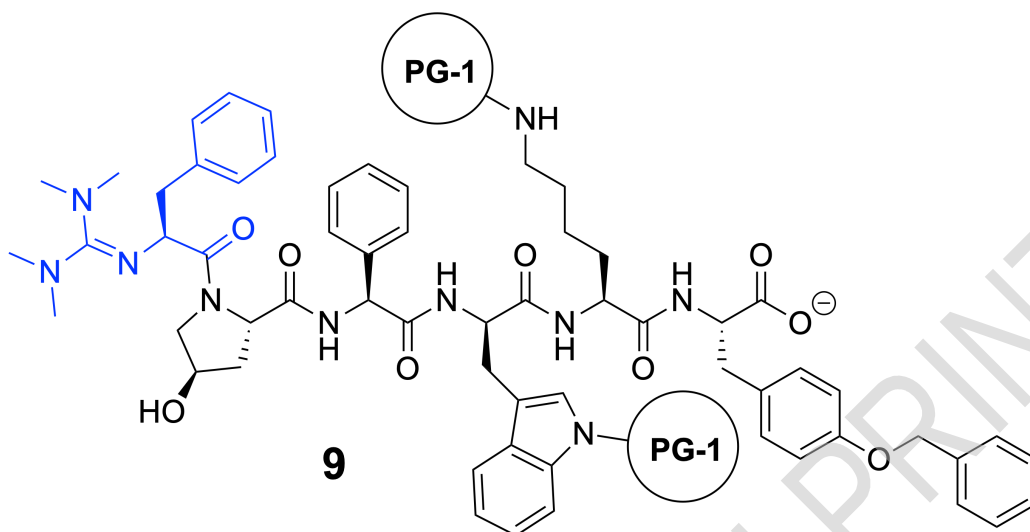
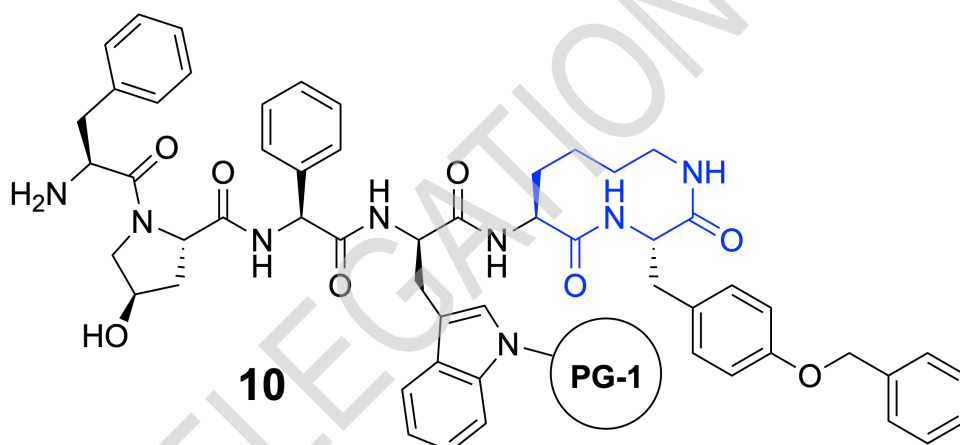
**11**

Схема 4. Структури що відповідають питанню 10.5.

На останніх стадіях синтезу відбувається функціоналізація ОН-групи залишку 4-гідроксипроліну в **8** з подальшим зняттям усіх захисних груп з утворенням пасиреотиду (**1**).

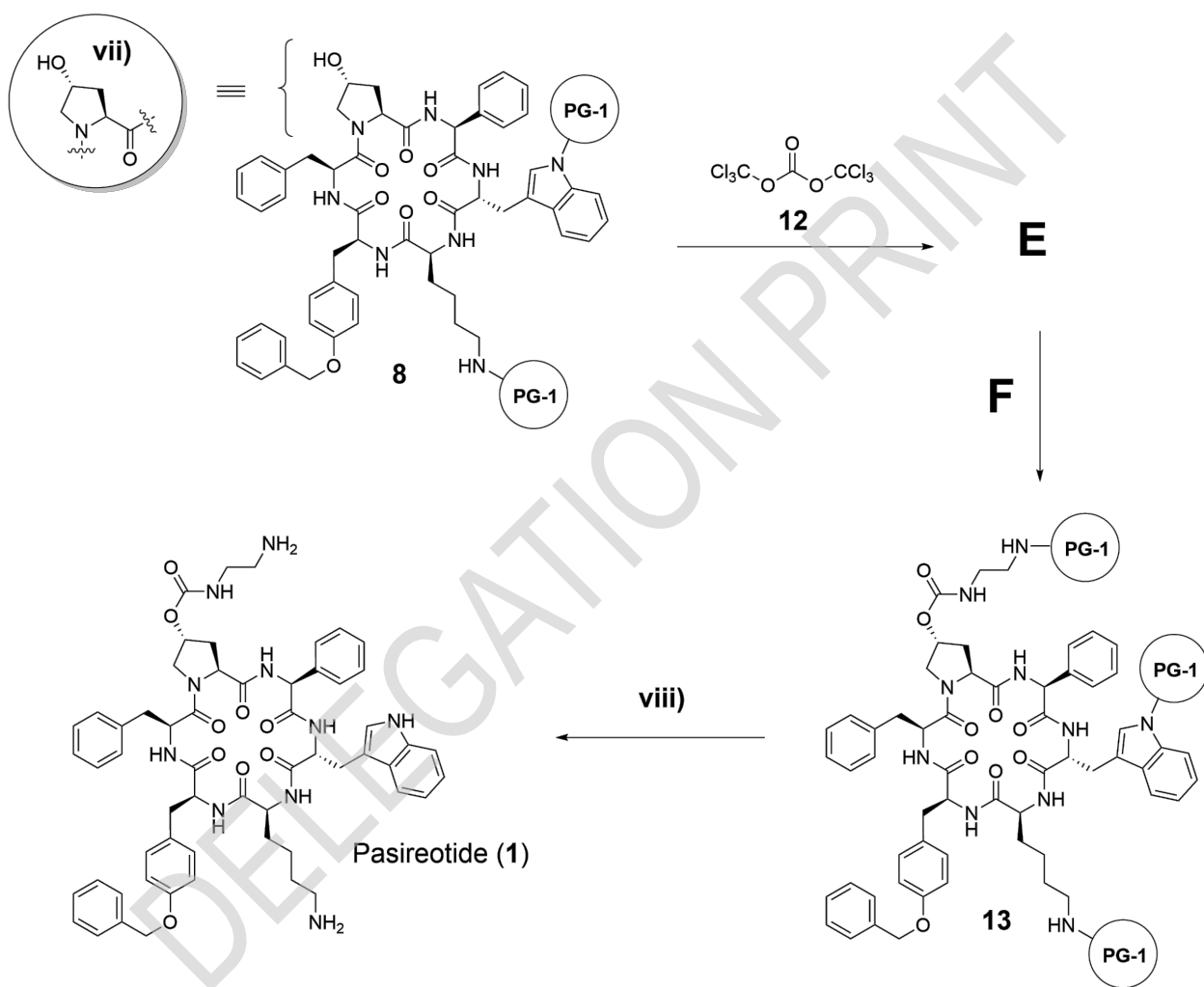


Схема 5. vii) Приклад скорочення запису речовини **8**; viii) Зняття захисних груп.

10.6 Намалюйте структури проміжної речовини **E** (з зазначенням стереохімії) та реагенту **F**. Використайте скорочений запис для сполуки **8** як **(vii)** та захисної групи як **PG-1** в структурах **E** та **F**, як показано на **Схемі 5**. 6pt

10.7 Визначте найменшу кількість еквівалентів сполуки **12**, необхідну для повного перетворення **8** в **13**. 2pt

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



UKR-1 T-10 A-1

A10-1

Ukrainian (Ukraine)

Швейцарія - Країна Мрій і Фармацевтики))! - Лист відповідей

6% балів								
Питання	10.1	10.2	10.3	10.4	10.5	10.6	10.7	Всього
Максимум	2	11	6	6	6	6	2	39
Оцінка								

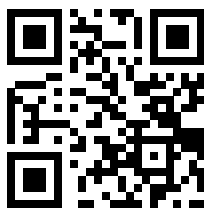
10.1 (2 pt)

Визначте кількість стереоцентрів (n) у пасиреотиді (1). **Обчисліть** загальну кількість усіх можливих стереоізомерів (t) пасиреотиду (1).

$n =$ _____

$t =$ _____

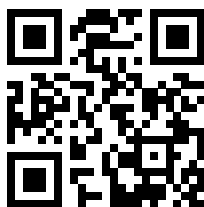
DELEGATION PRINT

**10.2** (11 pt)

Намалюйте реагенти **A** і **D** та проміжні продукти **B** і **C** з синтезу Fmoc-Tyr(Bn)-OH.

A**B****C****D**

DELEGATION PRINT

**10.3** (6 pt)

Позначте хрестиком лінкер(-и) **4**, які підходять для твердофазного синтезу пептиду **2** відповідно до **Схеми 1** завдань. Неправильний вибір призведе до зменшення балу за питання, але не нижче нуля.

- 2-Chlorotrityl-chloride лінкер (**a**)
- Safety-catch лінкер (**b**)
- Rink amide лінкер (**c**)
- SASRIN-chloride лінкер (**d**)
- Sieber amide лінкер (**e**)
- Wang лінкер (**f**)

10.4 (6 pt)

Відмітьте хрестиком найбільш підходящі захисні групи **PG-1** та **PG-2** для твердофазного синтезу **2** за **Схемою 1** в завданнях, які можуть бути незалежно зняті (ортогональні) в присутності всіх інших функціональних груп, присутніх в пасиреотиді. Тільки одна відповідь є правильною для кожної з захисних груп.

PG-1

- g
- h
- i
- j
- k
- l

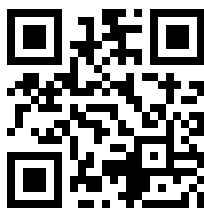
PG-2

- g
- h
- i
- j
- k
- l

10.5 (6 pt)

Відмітьте хрестиком правильне(-ні) твердження, що стосуються циклізації пептиду **2** у пептид **8**. Неправильний вибір призведе до зменшення балу за питання, але не нижче нуля.

- Можливим побічним продуктом реакції є тетраметилгуанідилування N-кінцевого залишку феніланіну з утворенням сполуки **9**.
- Можливим побічним продуктом реакції є відщеплення захисної групи **PG-1** та циклізація на аміногрупу залишку лізину з утворенням сполуки **10**.
- Реакцію необхідно проводити за високої концентрації пептиду для досягнення достатньої швидкості реакції.
- Реакцію необхідно проводити за низької концентрації пептиду, щоб запобігти поліконденсації.
- Піперидин (**11**) є підходящою основою для реакції.



10.6 (6 pt)

Намалюйте структури проміжної речовини **E** (із зазначенням стереохімії) та реагенту **F**. Використайте скорочений запис для сполуки **8** як (vii) та захисної групи як **PG-1** в структурах **E** та **F**, як показано на **Схемі 5** завдань.

E

F

10.7 (2 pt)

Визначте найменшу кількість еквівалентів сполуки **12**, необхідну для повного перетворення **8** в **13**.