

SECTION I. LIFE SCIENCES AND POLYMERS

Problem 1

Both industrial and home cooking can lead to substances potentially harmful to man. The reasons include high temperatures, extreme pH and non-natural compounds (e.g. preservation agents).

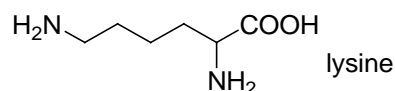
A non-canonical α -amino acid **A** (40.44% C, 7.92% H, 15.72% N, and 35.92% O by mass) is formed from a canonical amino acid **B**, for example as a result of soya bean processing into its hydrolysate.

1. Draw the structures of the amino acids **A** and **B** with stereochemical details, if no other initial compounds but **B** are needed in the reaction of **A** formation.

A is one of substrates in the enzymatic synthesis of a dipeptide **C** (26.1% C, 52.2 % H, and 13.0% O by moles) occurring in bacteria. **C** is found in the cell wall peptidoglycan as a terminal residue, and is vitally important for the bacteria stability. Alkaline hydrolysis of **C** under extreme conditions leads to the formation of an optically inactive substance **D** as the only product.

2. Deduce **C** and **D**.

The amino acid **X** causes high nephrotoxicity in mice. The **X** residue can be formed upon heat treatment of protein containing food in alkaline medium (e.g., upon milk sterilization). The **X** residue is formed due to a modification of the side chain of the canonical amino acid *L*-lysine.



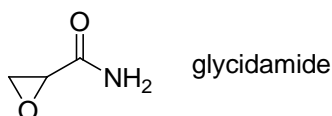
It is worth mentioning that there is a stable intermediate interacting non-enzymatically with the lysine residue at the stage of **X** formation. The intermediate is the residue of a non-canonical α -amino acid **Y** (41.38% C, 5.79% H, 16.09% N, and 36.74% O by mass), which cannot be isolated in a free form because of its low stability.

3. Draw the structures of **X** and **Y** with stereochemical details.

4. Write down the reaction equations explaining extreme instability of **Y** in an aqueous solution.

5. Propose the structural formulae of two canonical amino acids (without stereochemical details), residues of which in a protein can form the **Y** residue in one stage at $\text{pH} \geq 10$.

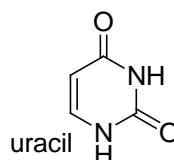
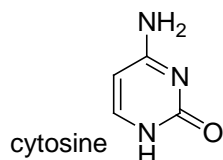
Acrylamide is another toxic substance formed during cooking. It is transformed into glycidamide in a process catalyzed by the cytochrome P450 dependent monooxygenase. Glycidamide interacts with DNA nitrogenous bases (a nitrogen atom in the cycle is being attacked), which is behind mutagenic action of the substance.



It was demonstrated that **Z** reacts with 2'-deoxycytidine in a buffer solution with the formation of two products **Z1** (45.71% C, 35.53% O, and 13.33% N by mass) and **Z2** (45.57% C, 40.47% O, and 8.86% N by mass).

6. Draw the structural formulae of **Z1** and **Z2**, if it is known that **Z2** (by contrast to **Z1**) is a 2'-deoxyuridine derivative.

The structures of nitrogenous bases are:



Problem 2

A szénhidrátok élőlényekben lejátszódó reakciói fontosak. De még további reagensek nélkül is történhetnek reakciók a cukrok vizes oldatában

1. A D-glükóz válaszlapon megadott Fischer projekciója alapján rajzold fel a vizes oldatban egyidőben előforduló minden gyűrűs formájának szerkezetét!

Mikrohullámú besugárzás hatására értékes termékek keletkeznek glükóz kénsavas vizes oldatában. Ezek egyike, **A** (¹H NMR, ppm: 9.59 s, 1H; 7.22 d, 1H; 6.52 d, 1H; 4.73 s, 2H; 3.73 széles s, D₂O-val kicserélődést mutat) három vízmolekula glükózból való eliminációjának terméke. **A** keletkezése savas közegben határozza meg a minta elszíneződését a szénhidrátok kimutatásának Molisch-féle próbájában (reakció fenollokkal). **A** redukciója a **B**-t adja, amit a poliuretánok szintézisében használnak. A **B** ¹H NMR spektruma 3 jelet tartalmaz, ezek közül 1 cserélődik ki D₂O-val.

2. Rajzold fel **A**, **B**, és a **B** hexametilén-1,6-diizocianáttal adott kopolimerének szerkezetét, valamint az **A** és két molekula α -naftol reakciótermékének szerkezetét!

Szénhidrátok vizes oldatuk hevítése során sötét színű viszkózus tömeggé alakulnak (így lehet karamellt csinálni). A folyamat szelektivitása gyenge a magas hőmérséklet miatt és a termékelegy több száz vegyületet tartalmaz, amelyek izomerizáció, dehidratálódás, kondenzáció, és diszproporcionálódás során keletkeznek. A teljes folyamatot a van Krevelen diagram mutatja be (a termékek H/C és O/C arányai vannak a tengelyeken, és minden terméket egy pont mutat).

3. a) A glükóz karamelizációjának termékeit mutató van Krevelen diagramon (ld. válaszlap), rajzolj be egy nyilat ami az intramolekuláris dehidratáció pontos irányát mutatja! Számítsd ki a nyíl meredekségét!

b) Válaszd ki a listáról, hogy milyen reakció vezet a III csoport termékeihez!

A glükóz karamelizációja 160°C-on történik, ezért a vizes oldat hevítése először a víz nagy részének elpárolgásával jár, és a reakciók gyakorlatilag a glükózolvadékban játszódnak le. Zárt edényben hevítve (autoklávozva) híg oldatokkal is elérhető magas hőmérséklet. Autoklávozás során

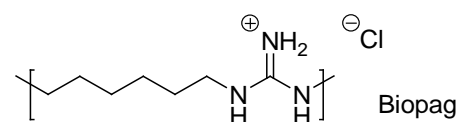
a víz szubkritikus állapotba kerül, kisebb dielektromos állandóval, így vizes oldatban szokatlan reakciók is lejátszódnak. Glükóz vizes oldatait autoklávozva olyan nanorészecskéket is lehet kapni, amelyeknek a belseje grafit de a felülete különféle oxigéntartalmú funkciós csoportokat tartalmaz.

4. Hasonló termékek kis mennyiségben a légköri nyomáson végzett karamelizáció során is keletkeznek. Melyik csoportba tartoznak ezek a termékek a van Krevelen diagramon?

Az autoklávozási termékek összetétele hagyományos képletek helyett inkább leírható a tömegegységre eső funkcióscsoport-tartalommal. Az alább leírt Boehm titrálás a szén alapú részecskék analízisére egy célszerű eljárás. A részecskék két mintáját (mindkettő 0,5000 g) nátrium-hidrogénkarbonát, illetve nátrium-hidroxid vizes oldatába tették (koncentrációk 0,1000 M, térfogatok 50,00 ml mindkettőre). A csapadékokat eltávolítva mindkét szűrlethez 10,00 ml 1,000 M sósavat adtak. A szűrleteket kiforralták, majd 1,000 M nátrium-hidroxiddal titrálták. A fogyásoknak 7,10 illetve 8,35 ml adódott.

5. Tételezzük fel, hogy csak karboxil és fenol jellegű oxigéntartalmú csoport van a részecskék felületén. Határozd meg a csoportok mennyiségét 1,000 g részecskében.

Minthogy a részecskék felületén savas csoportok vannak, felhasználhatóak a bázisos szennyezők eltávolítására (pl. a baktériumölő Biopag) vizes oldatból.



Azonos térfogatú (1 l) vizes oldatot (mindkettő pH 4-e) összekeverve Biopag-ból (44,43 g/l) és poliakrilsavból (18,00 g/l) további protonfelszabadulást (0,22 mol-t) eredményezett. Az oldhatatlan termék nem tartalmazott kloridiont, és poliakrilsav nem maradt az oldatban.

6. Számítsd ki a poliakrilsavas reakció után oldatban maradó Biopag hányadát, illetve a Biopag tömegszázalékát a megszáritott csapadékban!

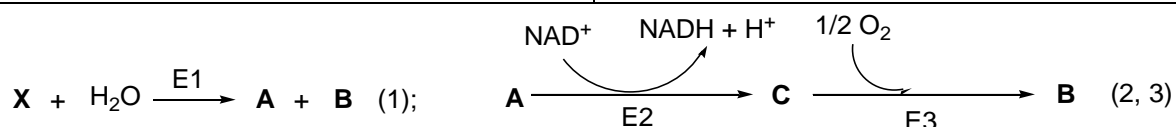
7. Számítsd ki, hogy legfeljebb milyen tömegű Biopag távolítható el vizes oldatából 1,000 g 5. pontban jellemzett nanorészecske segítségével! Tételezd fel, hogy a Biopag a poliakrilsav és a szén nanorészecskék savas csoportjaival is ugyanolyan mértékben lép reakcióba!

Problem 3

In 2017, the HVMN Company commercialized Ketone, a novel energy drink based on the compound **X** and designed to improve the athletes' results.

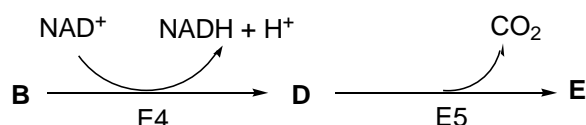
If taken, **X** (54.53% C, 9.15% H, 36.32% O by mass) is hydrolyzed in small intestine affording the compounds **A** and **B**. **A** is absorbed into blood, which is followed by its metabolic transformation into **B** in liver. The corresponding reaction equations are given hereunder (E1 – E3 are enzymes):





1. Deduce the molecular and all possible structural formulae of **X** meeting the above conditions including **A** transformation into **B** and having the minimum possible molecular mass.
2. How would your previous answer change if you get to know that the molar fraction of **C** is higher by 6.7% than that of **O** in **B**. Be sure to support your new answer by calculations.

B can be enzymatically oxidized in blood into the compound **D**, which decomposes either enzymatically or non-enzymatically to the compound **E** containing hydrogen atoms of only one type. The corresponding reaction equations are given hereunder (E4 and E5 are enzymes):



3. Deduce the structural formulae of **A** and **X**.

Let us suppose you have decided to use Ketone to run marathon (42.2 km) having in mind to demonstrate a very good time of 2 hours 20 minutes (neglect energy consumption on all other process but running). It is known that:

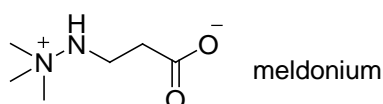
- The derivative of **D** with co-enzyme A reacts with free co-enzyme A affording the sole product **J**. Complete oxidation of **J** in mitochondria leads to energy elaboration of 360 kJ/mol;
- The efficiency of **J** oxidation in man approaches two thirds of the theoretical maximum;
- Running on a plane road requires 40 kJ/min at the speed of 8 km/h, 65 kJ/min at 11 km/h, and 95 kJ/min at 11 km/h.

4. Calculate the number of the Ketone bottles (shown on the picture) you will need provided **X** is your only energy source when running. If you have failed to deduce the structure of **X**, show your work in general form.

Some bacteria (e.g. *Ralstonia eutrophus*) produce a biopolymer using **B** as the only starting substance.

5. Draw the structural formula of the biopolymer.
6. In the Answer Sheet, choose only one correct statement explaining the reason behind the biopolymer synthesis by microorganisms.

It is quite probable that **X** will be once included in the list of the World Anti-Doping Agency (WADA), similarly to what has happened to the pharmaceutical Meldonium in 2015.



52 nd International Mendeleev Olympiad, 2018	Minsk
2 nd theoretical tour	Problems

High-performance liquid chromatography-mass selective detection assay with electrospray ionization used for Meldonium determination in an athlete's urine requires the compound **Y** (a zwitter-ion; 25.0% C, 8.3% O, and 8.3% N by moles) as an internal standard. The molar mass of **Y** is within the range of 100 to 200 g/mol. The mass-spectrum of the solution prepared by mixing aliquots of **Y** solution and urine containing Meldonium is characterized by five pronounced peaks with m/z 58, 59, 60, 61, and 62 (other peaks are also found in the spectrum).

7. Deduce possible structures of **Y**, show calculations supporting your answer.

The mixed doubled curling team representing Olympic Athletes from Russia had to return the bronze medal won at the Olympic Games in PyeongChang, since 8.1 mcg/mL (probe A dated 02.02.2018) and 5.7 mcg/mL (probe B dated 03.02.2018) were found in urine of one curler. It is also known that no Meldonium was detected in his urine in the probe dated 22.01.2018. According to the WADA database, the absolute maximum Meldonium content ever found in an athlete's urine is 1428 mcg/mL.

8. Based on the above information, choose only one correct statement in the Answer Sheet.

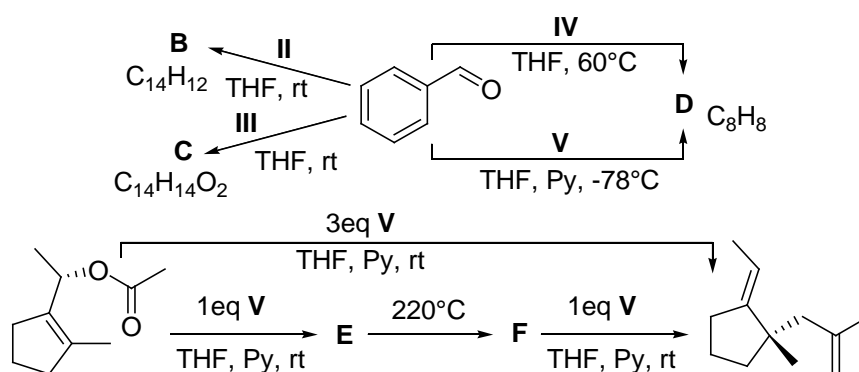
SECTION II. ORGANIC CHEMISTRY

Problem 1

Organometallic reagents. Organometallic compounds I–V based on the element X are important reagents in organic chemistry. Most of them are derivatives of X, containing cyclopentadienyl (Cp or C₅H₅) ligand, which can be obtained from binary compound A. Thus, by treating the liquid chloride A, which intensively emits fumes when exposed to air, with sodium cyclopentadienide in tetrahydrofuran (THF), the bright red crystals of compound I (w(X) = 19.23%) are formed. I is the starting compound for other cyclopentadienyl complexes of X synthesis. When I is reduced with magnesium in the atmosphere of CO, the maroon complex II (w(X) = 20.45%) is formed. But if I is reduced with zinc in tetrahydrofuran, the green crystals of compound III (w(X) = 22.42%) can be extracted, which exists in free form as a dimer. The treatment of I with the excess of MeLi leads to the formation of IV (w(X) = 23.00%), and if I is reacted with 2 equivalents of Me₃Al in toluene, the binuclear complex V (w(X) = 16.82%) is formed, which has 2 tetrahedral metallic centers connected to each other with two bridging ligands. In this reaction the compound Y (w(Al) = 29.17%) is also formed and methane releases. The compounds IV and V are precursors of highly reactive molecule Z, what is more, it can be generated from IV by heating or from V by pyridine treatment.

1. Determine the element X and compound A. Draw structural formulae of complex compounds I–V, molecule Z and compound Y. In complexes I–V and compounds A and Z indicate the formal oxidation state of element X.

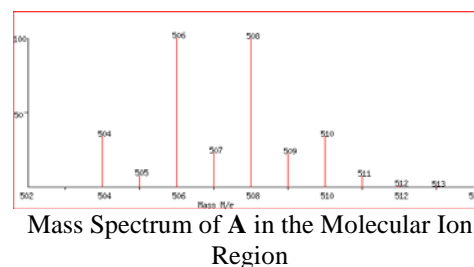
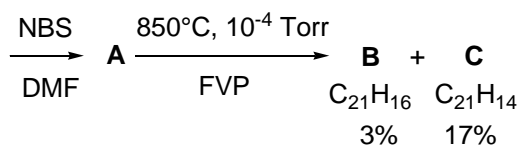
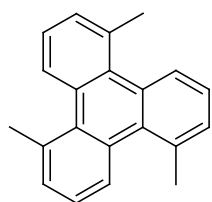
The diversity of mentioned reagents possibilities can be illustrated with the following schemes:



2. Draw the structural formulae of compounds B – F, if it is known, that compound B is thermodynamically more stable isomer, and C is chiral. Correlate the reagents II – V with their role in organic transformations (olefinating reagent, deoxygenative reagent, one-electron reductant).

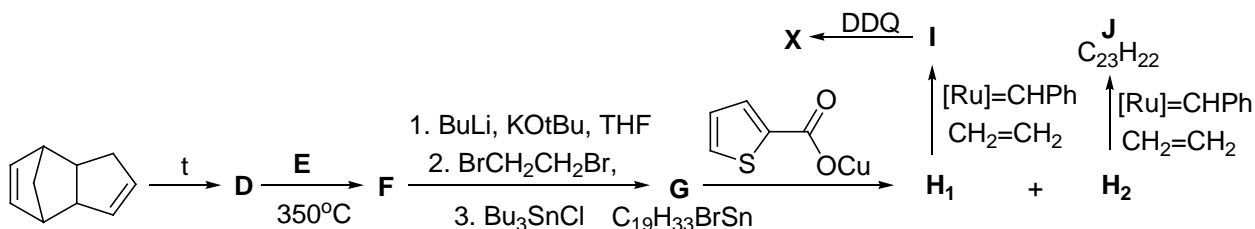
Problem 2

A sumanén (a Hindi "virág" szóból) egy konjugált szénhidrogén, **X** (C₂₁H₁₂), ami tekinthető egy fullerén fragmensének. 1993 óta próbálták az **X**-et szintetizálni a megfelelő **A** anyag pirolízisével. De ennek során csak a **B** és **C** vegyületet kapták rossz termeléssel.



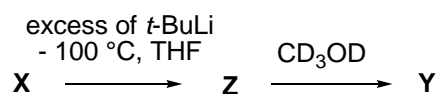
1. Add meg a sumanén (**X**) és az **A** – **C** vegyületek szerkezetét!

Az **X**-et csak 10 évvel később tudták előállítani. A szintézis az **F** szénhidrogénből indult, aminek ¹H NMR spektrumában 3 jel (intenzitások 2:1:1) és ¹³C NMR spektrumában is 3 jel van. Az **F** szénhidrogén előállítható a **D** szénhidrogén és az **E** gáz (w_C = 92,3%) ekvimoláris arányban lejátszódó addíciós reakciójában. A következő lépés az **F** módosítása, hogy a **G** bifunkciós vegyületet adja, ami réz(I) sók hatására a **H1** és **H2** szénhidrogének keverékét adja 1:3 mólarányban. Ezek összegképlete C₂₁H₁₈. A **H2** izomer főtermék olefin metatézisreakció körülményei között a **J** szénhidrogént adja. Ugyanakkor a **H1** termék hasonló körülmények között az **I** vegyületet adta, amiből oxidációval a várt sumanén **X** keletkezett.



2. Add meg **D** – **J** vegyületek szerkezetét!

Az így előállított sumanén több szempontból is érdekes. A ¹H NMR spektrumában két dublett van 25°C-on 3,42 és 4,71 ppm-nél, amelyek 140°C-ra való melegítés során egy széles jellé összeolvadnak. Ezt részletesebben úgy vizsgálták, hogy az **Y** deuterált származékot előállították az alábbi séma szerint. **Y** NMR spektrumában szobahőmérsékleten két szinglett van 3,42 és 4,71 ppm-nél, azonos intenzitással, ami azt mutatja, hogy **Y** két formában létezik. Továbbá úgy találták, hogy a két forma közötti átalakulás frekvenciája 0,066 s⁻¹ és 0,007 s⁻¹ volt 318 K. illetve 298 K hőmérsékleten.



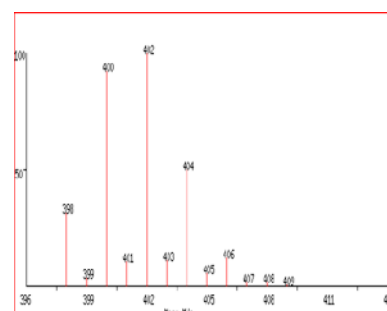
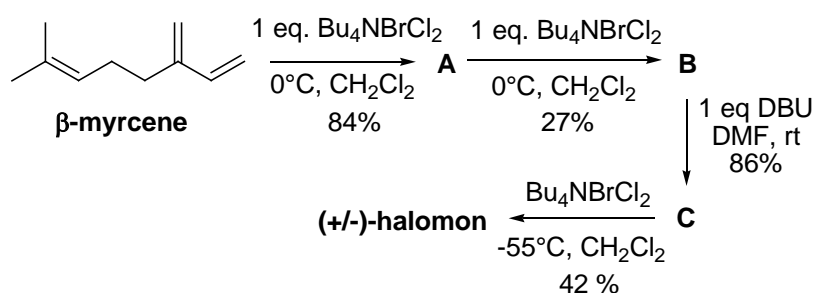
3. Rajzold fel **Y** és a **Z** anionja szerkezetét!

4. Azonosítsd az **Y**-nak NMR-ben 3,42 és 4,71 ppm-nél jelet adó két formájának a szerkezetét!

5. Számítsd ki a két forma egymásba alakulásának aktiválási energiáját!

Problem 3

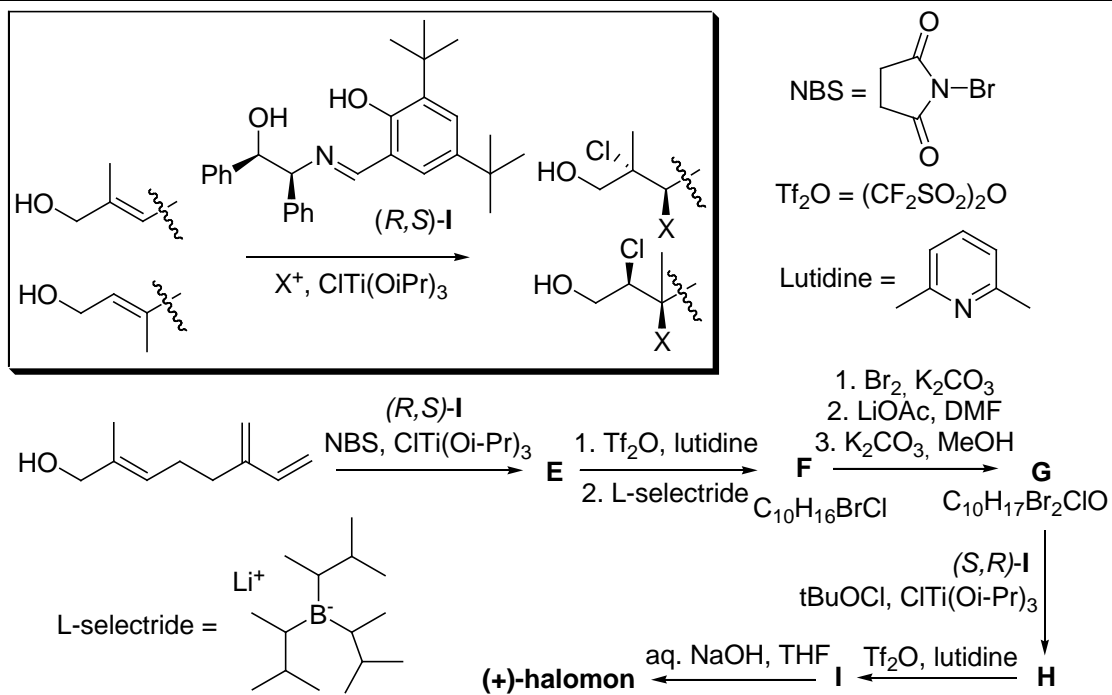
Halomon: a vegyész az algák ellenében. 1992-ben izolálták az **X** anyagot (később **halomon**-nak nevezték) a *Portieria hornemannii* algából. Meglepően szelektív toxicitást mutatott bizonyos rákos sejtvonalakra. 1,00 g halomon-t elégetve 24,9 mmol CO₂, 12,5 mmol víz és hidrogén-halidok keveréke keletkezik. Utóbbiakból AgNO₃-tal 2,01 g csapadék keletkezett. A halomon tömegspektrumában a molekulaion tartományában egy bizarr jel van, szokatlan izotópeloszlással. Kiderült, hogy a természetben a halomon a β-mircénből szintetizálódik. Ez egy aciklusos monoterpén, aminek 3-S, 6-R a konfigurációja. Az ígéretes eredmények ellenére a kis természetes koncentráció és az algaszaporítás nehézségei miatt leállt a projekt. Szintetikus vegyészek indították újra, amikor a racém halomont sikerült előállítaniuk β-mircénből az ábra szerint. A szintézis még nem volt teljes megoldás, mert kevésbé volt szelektív és csak a racém terméket adta. A **B** vegyület keletkezésének lépésében a főtermék a **B1** vegyület volt, amiben a kettős kötés terminális helyzetű, illetve a **B2** szennyező a *cis* / *trans* izomerek keverékeként állt elő. A halomon keletkezésének utolsó lépésében a **D** mellékterméket is izolálták, ami a halomon diasztereomerjének tűnik.



The molecular peak of halomon

- Határozd meg a halomon tapasztalati képletét számolásokkal alátámasztva!
- Add meg a halomon természetben talált enantiomerjének szerkezetét!
- Azonosítsd az **A** – **C**, **B1**, **B2** és **D** vegyületeket!

A végső győzelmet a halomon-on a vegyészek 2015-ben ünnepelhették, amikor kidolgozták a természetes enantiomer előállításának módszerét. A módszer alapja az allilhelyzetű alkoholok enantioszelektív halogénezése volt, amit a séma mutat alább. A módszert kétszer, a katalizátor eltérő enantiomerjeivel használva így a hidroxilezett β-mircénből 6 lépésben elő tudták állítani jó termeléssel és optikai tisztaságban a halomont.



4. Azonosítsd az **E** – **I** vegyületeket!

SECTION III. ANALYTICAL CHEMISTRY

Problem 1

Az etiléndiaminotetraecetsav (EDTA, H_4Y) sói nagyon stabil $MetY^{(4-x)-}$ komplexeket adnak sok Met^{x+} fémionnal. Az EDTA-t vízlágyításra és analitikára is használják. Az EDTA gyenge sav, savi állandói: $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 2,1 \cdot 10^{-3}$; $K_3 = 6,9 \cdot 10^{-7}$; $K_4 = 5,5 \cdot 10^{-11}$.

1. Közepesen kemény víz áll rendelkezésünkre (kalcium koncentráció: 2,9 mM, magnézium: 2,0 mM, a szénsav minden formájának totálkoncentrációja: 1,8 mM).

a. Számítsd ki, hogy milyen térfogatú 1 M dinátrium EDTA só (Na_2H_2Y)-oldatot kell 1 m³ ilyen vízhez adni, hogy a keménysége (Ca + Mg) 1,5 mM-ra csökkenjen!

b. Mi a szénsav egyes formáinak a koncentrációja ebben a vízben, ha a pH-ja 6,3? A szénsav savi állandói: $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$.

c. A vízminta legmagasabb lehetséges pH-ját az oldhatatlan karbonátok leválása határozza meg. Számítsd ezt ki, feltételezve, hogy egyensúlyban van a rendszer! Az oldhatósági szorzatok: $K_S(CaCO_3) = 3,8 \cdot 10^{-9}$, $K_S(MgCO_3) = 2,1 \cdot 10^{-5}$.

2. 1 m³ korábbiakban tárgyalt vízhez, 30,0 liter 1,00 M Na_2H_2Y -oldatot adtak.

a. Milyen reakciókba fognak lépni a Ca^{2+} és Mg^{2+} ionok és a szénsav sói a vízlágyítószer hozzáadásakor? Írd fel a reakcióegyenleteket!

b. Legyen a víz kezdeti pH-ja 6,3. Becsüld meg a víz pH-ját az EDTA hozzáadása után, ha a komplexképződés teljesnek tekinthető!

c. A magnézium és kalcium teljes komplexálása EDTA-val $pH \geq 8,0$ felett történik csak meg. Mennyi 1M lúgoldatot kell 1 m³ lágyított vízhez adni, hogy a pH elérje ezt az értéket.? Tekintsd úgy, hogy a CO_2 nem távozik az oldatból!

Problem 2

A XX. század elején felfedezték, hogy az üvegmembránok szelektíven tudnak a hidrogénionokkal reagálni, ennek nyomán fejlesztették ki az ionszelektív elektródokat. Egy kombinált ionszelektív üvegelektrod a potenciálkülönbséget méri a vizsgált oldat és az elektród belsejében levő ismert pH-jú oldat között. A potenciálkülönbséget az (1) képlet adja meg, ahol S a függvény meredeksége, ami elméletileg $2,3RT/F$ (ez a gyakorlatban ettől eltérhet):

$$\Delta E = S \cdot \log \frac{[H^+]_{ism}}{[H^+]_{belső}} \quad (1)$$

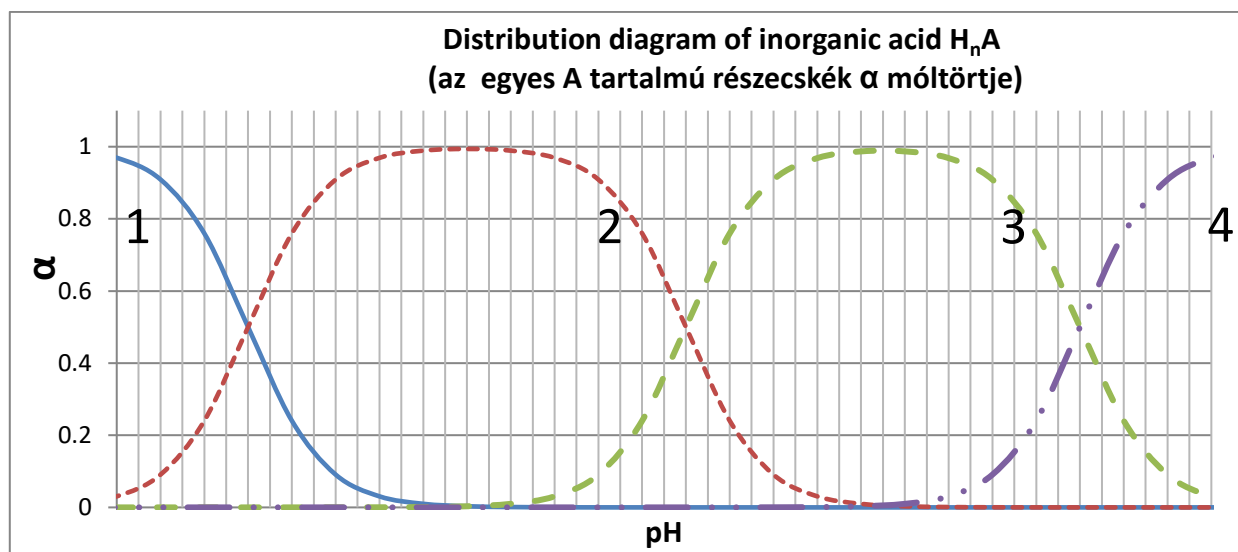
1. Az elektródpotenciált megmérték két pufferoldatban (pH 4,00 és 7,00), a kapott potenciálkülönbség 0,2094 V illetve 0,0352 V volt. Számítsd ki a belső oldat pH-ját és az S paramétert!

Valós körülmények között az alkálifémkationok megzavarhatják a protonkoncentráció mérését, mert az elektród üvege részben ezekre is érzékeny. Az érzékenység szelektivitását a szelektivitási állandó $k_{H/M}$, és ilyenkor a potenciálkülönbséget a (2) képlet adja meg:

$$\Delta E = S \cdot \log \frac{[H^+]_{ism} + k_{H/M}[M^+]}{[H^+]_{belső}} \quad (2)$$

2. Határozd meg az elektród $k_{H/Na}$ szelektivitási állandóját, ha tudjuk, hogy a H^+ ion koncentrációjának hibája 0,2018 M NaOH oldat esetében 2018%.

Az alábbiakban a H_nA szervesetlen sav specieszeloszlási diagramja látható. Az eddig használt elektróddal megmérték két oldat pH-ját: 0,100 M Na_nA és 0,100 M $Na_mH_{n-m}A$. A kapott potenciálkülönbségek $-0,2376$, illetve $0,1803$ V.



3. Az ábra alapján hányértékű a sav?
4. Milyen formák tartoznak a négy görbéhez?
5. Derítsd ki a H_nA sav összes disszociációállandóját!

Az A ionokat kvantitatív módon ezüstsóként lecsapva határozták meg: 20,0 ml-t titráltak egy olyan oldatból, amit 1,53 g $H_nA \cdot 0,5H_2O$ 100 ml-es mérőlombikban való feloldásával kaptak. A titrálást 0,500 M $AgNO_3$ oldattal végezték kromát és nátrium-acetát jelenlétében. A fogyások: 12,15; 12,20; 12,75 mL.

6. Mi a kromát és acetát szerepe? A megfelelő reakciók egyenletével válaszolj!
7. Mi a H_nA moláris tömege és képlete, ha A két elemet tartalmaz?

Problem 3

The systematic qualitative analysis of the mixture of four chlorides is described below. All salts are white crystalline solids with no crystallization water. To an aqueous solution of this sample the solution of complex acid **A**, containing 47.60 wt% of a platinum group metal, was added. *Precipitate I* thus obtained was then separated. To remaining *solution I*, the solution of double acetate **B**, containing 41.64 wt% uranium and some amount of zinc, was added. A yellow precipitate of triple

52 nd International Mendeleev Olympiad, 2018	Minsk
2 nd theoretical tour	Problems

salt hexahydrate **C** was formed, with mass percentages of metals of 1.49%, 46.43% and 4.25%. This confirmed the presence of metal **X1** salt in the sample.

Precipitate 1 was washed, dried, calcined and dissolved in water. The resulting *solution 2* was separated from metallic *precipitate 2*, and the solution (in hydroiodic acid) of complex acid **D**, containing bismuth and 70.74 wt% of iodine, was added to it. The obtained precipitate of compound **E** confirms the presence of metal **X2** salt in the sample. Mass fractions of **X2** and iodine in **E** are related as 1:2.865, and the anion has a structure of two octahedra sharing a common face with an atom of bismuth in the center of each octahedron.

The remained *solution 3* was several times evaporated with HNO₃, the residue was dissolved in water, and NaNO₂, Bi(NO₃)₃ and AgNO₃ were added to resulting *solution 4*. The formation of yellow precipitate **F** indicated the presence of **X3** in the sample. **F** contains an ion of bismuth coordinated with six equal ligands, and mass fractions of nitrogen and oxygen in **F** are 11.00 and 25.14%, respectively.

Finally, after separation of precipitate **F**, the reagent for cations of metal **X4** was added to resulting *solution 5*. This reagent is a sodium salt **G** containing 14.59 wt% of cobalt as a part of complex anion. Herewith in the presence of remaining silver nitrate in the solution, a yellow precipitate of compound **H** with mass percentage of **X4** 15.01% was formed.

Note: use all the relative atomic masses of elements accurate to a hundredth.

1. Determine the composition of the initial mixture of salts, metals **X1–X4** and write down the formulae of compounds **A–H**. Confirm the answers with calculations.
2. Draw the structural formulae of complex anions of **A**, **D** and **E**.
3. Write down the equations of all reactions mentioned.

SECTION IV. PHYSICAL CHEMISTRY

Problem 1

A kötésenergia (E) közvetlenül számítható a $M(g) + aL(g) = ML_a(g)$ reakció ΔH_x° értékét használva, ha van elég adat a termokémiai ciklusban. Ez lehetséges pl. a protonaffinitás (A_p) esetére.

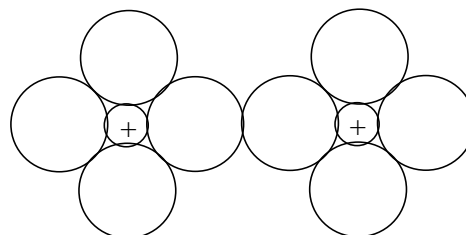
1. Számítsd ki az A_p értékét a $NH_3(g) + H^+(g) = NH_4^+(g)$ reakcióra és az $E_{\text{átl}}$ értéket az NH_4^+ átlagos N–H kötésére, ha a $\Delta_{\text{képz}}H^0$ a következők (kJ/mol): -46.0 (NH_3), 664 (NH_4^+), 218 (H), 473 (N), és a $H = H^+ + e^-$ ionizációs potenciál $I = 13.6$ eV.

Van elég adat a $Me(g) + aCO(g) = Me(CO)_a(g)$, reakcióra is, mert a $\Delta_{\text{képz}}H^0$ (kJ/mol) értékek ismertek: -110 (CO), -732 ($Me(CO)_a$), 424 (Me). Az adott karbonilvegyület esetén a W_C tömegszázalék = 30,6%.

2. Azonosítsd Me-t és a karbonilvegyületet! Jellemezd a karbonil szerkezetét a vegyértékkötés elmélettel (VB)!

3. Számítsd ki az $E_{\text{átl}}$ értékét a Me–CO kötésre, és magyarázd meg miért tér el a valós értéktől (251 kJ/mol), megjelölve hogy a VB módszer melyik részlépését nem vettük számításba. Számold ki annak a folyamatnak a $(\Delta H^0)^*$ -ját!

A $Me^{2+}(g)$ kationok esetén nincs elég adat a közvetlen eljáráshoz. Ezért a hidratáció első ΔH_x° -jét számoljuk, és ebből a ΔH_x° értékből kapjuk meg ezt az értéket a többi ligandumra. A hidrátképződés ΔH_x° -jét elektrosztatikai számításokból kaphatjuk, ha számításba vesszük, hogy



ez megegyezik egy olyan rendszer potenciális energiájával (U), amiben $6H_2O$ van egy oktaéder csúcsain és a Me^{2+} a közepén. Az energia (kJ/mol) része a kation-dipól vonzás (-1395), a kation-indukálta dipól vonzás (-897), éppúgy mint a dipól-dipól (513) és a kation-dipól (407) taszítás.

4. Számítsd ki az U értékét és az átlagos kötésenergiát $E_{\text{átl}}$ a Me– H_2O -ra!

Pontosabb számítás végezhető a $E_{\text{átl}}$ -ra szemempirikus módon, a következő kísérletileg ismert entalpiák segítségével (kJ/mol):

$H_2O(l) = H_2O(g)$ ($\Delta H_v^0 = 44,0$); $Me^{2+}(g) + 6H_2O(l) = Me(H_2O)_6^{2+}(aq)$ ($\Delta H_g^0 = -1958,1$) és a számított Born hidratációs hő $Me(H_2O)_6^{2+}(g) = Me(H_2O)_6^{2+}(aq)$: $\Delta H_B^0 = -N_A e^2 z^2 (1 - 1/\epsilon - T(\partial \ln \epsilon / \partial T)_p / \epsilon^2) / 4\pi \epsilon_0 r = -kz^2 (1 - 1/\epsilon + 0,356T/\epsilon^2) / r$, ahol $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C; $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$; z – a kation töltése; r – a távolság a kationok között. Az entrópia $\Delta S_B^0 = -0,356kz^2/\epsilon^2 r$.

5. Számítsd ki ΔH^0_B , ΔS^0_B , ΔG^0_B értékét, ha $\varepsilon = 78\,298$ K-en, $r(\text{Me}^{2+}) = 0,83$ Å, a H₂O átmérője $D = 2,76$ Å

6. Számítsd ki ΔH^0_x -et a $\text{Me}^{2+}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(\text{g})$ reakcióra és $E_{\text{át}}$ -t a **Me**–H₂O kötésre.

Észrevehető különbségek vannak az $E_{\text{át}}$ elektrosztatikus modellből és a szemempirikusból kapott értékei között, kivéve a d^0 , d^{10} , d^5 (kis felhasadás) konfigurációnál.

7. Milyen energia nem szerepel az elektrosztatikus modell számításaiban?

2. feladat

Az elektron spin rezonancia (ESR) spektroszkópia remek módszer a paramágneses (egy vagy több párosítatlan elektront tartalmazó) specieszek vizsgálatára. Az ESR jel intenzitása arányos a mintában levő párosítatlan elektronok számával, így kvantitatív mérések is lehetségesek további adatok nélkül is.

1. A válaszlapon megadott specieszek közül melyik megfigyelhető ESR-rel (OH, H, H₂, TiCl₃, H[CuCl₂], VO_{SO}₄, ZnCl₂)?

Az ESR különlegesen fontos a sugárhatás-kémiában is (az ionizáló sugárzás hatását vizsgáló tudományban). A besugárzás hatására gyökök képződnek, amelyeknek a szerkezetét és koncentrációját ESR-rel meg lehet határozni. *A feladat végén vannak megadva a megoldáshoz fontos definíciók és adatok.*

2. Számítsd ki a sugárzás során keletkező gyökök steady-state (kvázistacioner) koncentrációját és jelezd, hogy kimutathatóak-e ESR-rel! Tételezd fel, hogy a gyökök csak az egymás közt lejátszódó bimolekulás reakciókban tűnnek el. A sugárzás sugárkémiai hatásfoka $G = 2$ gyök/100 eV, a besugárzási dózis $I = 10$ J/kg·s, a minta térfogata 10 μL, a minta sűrűsége $\rho = 1$ g/mL, a gyökök rekombinációjának sebességi állandója $k = 10^{10}$ dm³/mol·s, hőmérséklet 298 K, az ESR spektrometer érzékenysége 10^{11} spin a mintában.

A rövid élettartamú gyökök vizsgálatához alacsony hőmérsékleten végeznek mérést, ahol a gyökök rekombinációja elhanyagolható.

3. Becsüld meg a gyökkeletkezés sugárkémiai hatásfokát 77 K-en, ha az ESR jel intenzitása 0,0366, a dózis (időegységre) 10 J/(kg·s), a besugárzás 20 perce tart, a minta sűrűsége $\rho = 0,98$ g/mL, az ESR jel intenzitása a referencia mintára (150 mg of CuCl₂·2H₂O) 52,4 volt. A mintatartó hengeres alakú, átmérője $d = 4$ mm, magassága $l = 1,5$ cm.

4. A besugárzott minta (az 3. pontból) UV elnyelési spektrumát is megmérték. A mért abszorbancia az abszorpciós maximumban $A = 1,33$ volt. Számítsd ki a minta moláris abszorptivitását, ε -t, ha csak egyfajta gyök stabilizálódik a mintában, és az UV elnyelést ezek a

gyökök okozzák. Az optikai úthossza a mintatartó átmérője. *Ha nem kaptál eredményt a 3.-ban, vedd a mintában levő gyökök számát $5 \cdot 10^{17}$ -nek!*

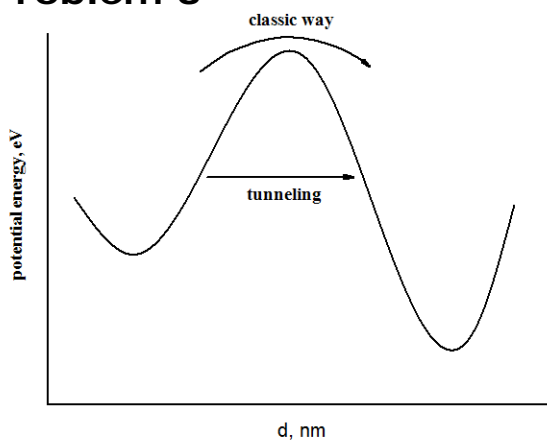
5. Számítsd ki, hogy mi a 3-4 feladatban leírt gyökök minimális koncentrációja, ha az észlelésre a) UV spektroszkópiát (a legkisebb megbízhatóan mérhető abszorbancia $A = 0.01$) és ha b) ESR spektroszkópiát (a detektor érzékenysége 10^{11} spin egy mintában) használjuk. *Ha nem kaptál eredményt a 4-ben, vedd az $\varepsilon = 1500$ L/mol·cm értéket!*

A gyökkeletkezés fontos a polimerek sugárzás hatására mutatott kémiai átalakulásaiban. A sugárzás hatására keresztkötések kialakítására hajlamos polimerek esetében használatos a gélképződési dózis, ami az ahhoz szükséges minimális dózis, hogy a minta egyetlen keresztkötött makromolekulává alakuljon.

6. Számítsd ki a gélképződési dózist a poletilénre ($M = 100000$ g/mol). A gyökkeletkezés határfoka $G = 3$ gyök/100 eV. Csak a sugárzás hatására történő gyökképződést és a keletkezett gyökök rekombinációját vedd számításba!

Fogalmak: Elnyelt dózis (mértékegység J/kg) a tömegegységre jutó elnyelt sugárzási energia. Az időegységre eső dózis értelemszerű. A gyökkeletkezés sugárkémiai határfoka a keletkező vagy bomló specieszek száma 100 eV sugárzás elnyelése hatására $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. $A = \varepsilon \cdot d \cdot c$ (d optikai úthossz, c az elnyelő speciesz koncentrációja).

Problem 3



«I will never be as cold now as I will in the future.

The future of cold is infinite. The future of heat is the future of cold».

From the movie «Proof». Dedicated to the dear city N.

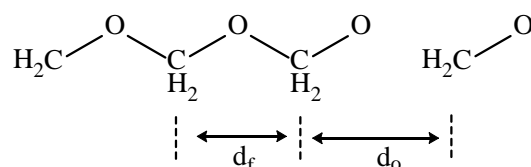
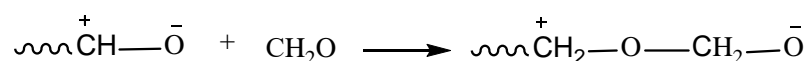
Extrém alacsony hőmérsékleten (4–100 K) a reakciósebességeket már nem lehet az Arrhenius-törvénnyel leírni, és kvantumos alagúteffektus – a potenciálgát alatt történő átlépés – lesz a domináns reakciómechanizmus. Ahhoz, hogy a részecskék hullámjellege így megnyilvánuljon, az szükséges, hogy az m tömegű és v sebességű részecskék $\lambda = h/mv$

de Broglie hullámhossza nagyobb legyen, mint a potenciálgát d szélessége. Továbbá, a klasszikus áthaladás a gáton lassú, ha a gátmagasság, E nagyobb, mint $k_B T$. Gol'danskii szerint az alagúteffektus akkor dominál, ha $\lambda/d > k_B T/E$

Az a T_K hőmérséklet, ami alatt a kémiai folyamatok kvantummechanikai leírása lesz szükséges, az úgynevezett alacsony hőmérsékleti határa a reakciónak.

- Rendezd sorba a következő részecskéket: e^- , C, D, H, Cl az alagúteffektus növekvő valószínűsége szerint. Tételezzük fel, hogy minden részecskének ugyanaz a kinetikus energiája.
- Vezess le egy kifejezést a T_K hőmérsékletre az m , d és E paraméterek használatával, ahol az alagutazó részecske kinetikus energiája E .

Az alagutazás nem csak elektronok és protonok esetében, hanem nehezebb atomok, sőt teljes molekulák esetében is megtörténhet. Ilyen reakció a formaldehid alacsony hőmérsékletű polimerizációja: $H(OCH_2)_n + OCH_2 \rightarrow H(OCH_2)_nOCH_2$.



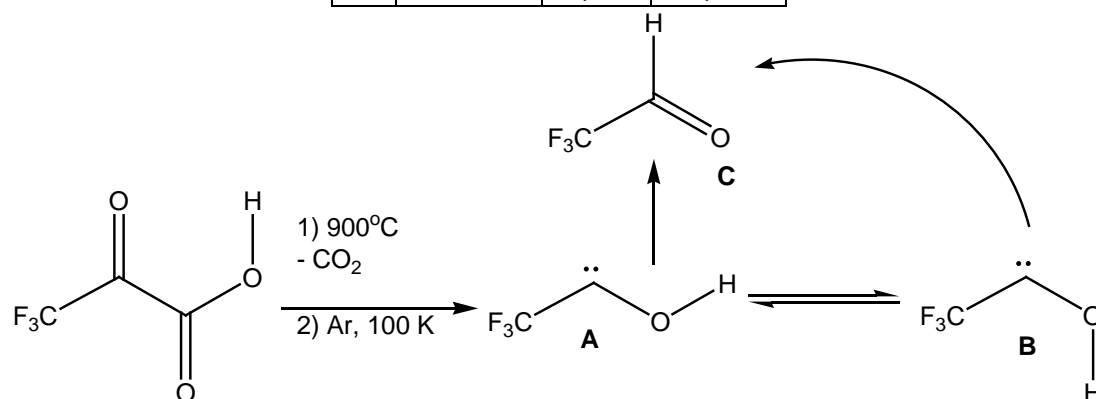
- Ha tudjuk, hogy $d_0 = 0,320$ nm, $E = 0,1$ eV és a végső polimerláncban a szomszédos szénatomok távolsága $d_f = 0,0155$ nm, számítsd ki a formaldehid polimerizációs reakciójának alacsony hőmérsékleti határát (T_K)!

$T_1 = 80$ K hőmérsékleten az átlagos beépülési idő a polimerláncba $\tau_{01} = 10^{-5}$ s, még alacsonyabb hőmérsékleteken ez a $\tau_{02} = 10^{-2}$ s értéken állandósul.

- Határozd meg τ_{02} -t abban az esetben, ha nincs alagúthatás és az Arrhénius-törvény érvényes. Legyen $T_2 = 10$ K és a polimerizáció aktiválási energiája $8,4$ kJ/mol.

Az alagúteffektus konformációfüggő folyamat. Ennek példája a trifluorometil-hidroxikarbén átalakulása (**2** és **3** reakció). Ez a molekula a 3,3,3-trifluoro-2-oxopropánsav trifluoracetaldehiddé történő 100 K-en végzett vákuumpirolízise során keletkezik. A karbén maga izomerizálódik 465 nm hullámhosszú besugárzás hatására (**1** reakció). A két izomer alapállapotai elég közel vannak energiában, csak $3,34$ kJ/mol a különbség.

No	reaction	d , nm	ΔH^\ddagger , eV
1	A ↔ B	?	1,14
2	A → C	0,13	?
3	B → C	0,20	1,18



52 nd International Mendeleev Olympiad, 2018	Minsk
2 nd theoretical tour	Problems

Az O–H kötéshossz 0,096 nm.

5. Határozd meg, hogy melyik reakció esetén (**1**, **2** vagy **3**) lehetséges a hidrogénatom átlépése alagútmechanizmussal! töltsd ki az üres helyeket a táblázatban! Vedd a *cis*- és *trans*- izomerekben levő O–H kötések helyzete közötti szöveget 111°-nek. A klasszikus átmenetiállapot-elmélet szerint a

sebességi állandó $k = \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger / RT)$, ahol ΔG^\ddagger – az átmeneti állapot szabadentalpiája. A **2**

reakcióra: $\Delta S^\ddagger = 856 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, $\tau_{1/2} = 72 \text{ days}$.

6. a) Vázold fel a reakciók energiaprofilját, jelöld meg a reagenseket és termékeket **A**, **B**, **C**-vel;
b) Melyik izomer, a *cis*- vagy a *trans*-, a stabilabb?

Reference data: Planck állandó $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$, Boltzmann állandó $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$,
1 a.m.u. = $1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$, gáz állandó $R = 8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$, 1 eV = $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, protontömeg
 $m_p = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

SECTION V. INORGANIC CHEMISTRY

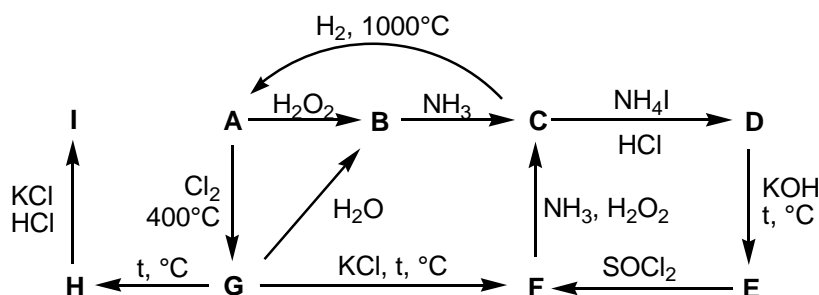
Problem 1

The silver-white **A** transition metal reacts with an excess of 30% hydrogen peroxide forming a solution of **B** substance. The solution of **B** absorbs ammonia easily forming **C** compound. In industry **A** is produced from **C** substance by hydrogen reduction at 1000°C. **A** metal refers to rare and trace elements, it is used mainly as a catalyst and a component of heat resistant and refractory alloys.

C refers to the compounds where **A** presents at the highest oxidation state, but exhibits oxidizing properties only in acidic medium. Thus, the interaction with ammonium iodide in a hydrochloric acid solution leads to the **C** reduction with forming of **D** and the appearance of a complex color of the solution obtained by mixing of green and brown colors. Melting of **D** substance with potassium hydroxide leads to the gas evolution with a sharp odor and **E** formation, which reacts with liquid SOCl_2 forming **F** stable chloride complex, the solution of which is green. By the reaction between **F** solution, ammonia and an oxidizing agent, for example hydrogen peroxide, it is easily to obtain **C** once again.

A forms the range of chlorides, many of them are clusters with different multiplicity of metal-metal bonds. Thus, chlorination of **A** at 400°C leads to the formation of red-brown crystals of **G** substance. The structure of **G** consists of $\text{Cl}_4\text{A}(\mu\text{-Cl})_2\text{A}\text{Cl}_4$ dimers, in which two octahedra $[\text{ACl}_6]$ are connected by two bridging chlorine atoms. **F** can be obtained by fusion of **G** with potassium chloride, and in water **G** disproportionates to **B** and other precipitate product containing **A** in its composition. Heating up to ~150°C leads to the beginning of **G** sublimation, accompanied by decomposition with the formation of chlorine and **H** dark red crystals. **H** is a diamagnetic substance, what is explained by the presence of multiple metal-metal bonds, and the distance of such bond is less than the one in a simple compound. The interaction of **H** with a potassium chloride solution in a concentrated hydrochloric acid gives red crystals of **I** compound, which contains **A**, potassium ($\omega = 10.65\%$) and chlorine ($\omega = 38.63\%$), and the molar mass of **I** is 1101.33 g/mol.

1. Determine **A – I** substances. Write down all the mentioned chemical reactions, according to the given scheme. In the **B**, **G**, {**F** and **D**}, **H** range the oxidation state of **A** metal decreases.



- Figure the fragments of the crystal structure of **H** compound and **I** anion part, if it is known that in both compounds there are a threefold axis and a mirror plane perpendicular to it. In addition, in both compounds there are two types of chlorine atoms, with their ratio in **H** – 2:1, and in **I** – 3:1.
- The polymerization isomer of **I** compound of blue color with a molar mass of 734.22 g/mol is known. Determine the composition of this isomer and depict the structure of its symmetrical diamagnetic anionic part.

Problem 2

The complex **A**, one of the first stable in air metal complexes of **Me** (I) with ligand $\text{X}_n\text{H}_{n+3}^-$, was synthesized in the mid-1970s by N. Greenwood's group. To obtain the ligand, 0.138 g of X_mH_{m+4} were pyrolysed (225°C; 0.2 atm), and 0.315 g of X_nH_{n+4} were obtained (yield of 25%), which were added to potassium hydride (KH) solution in THF and stirred at –60°C until $\text{K}[\text{X}_n\text{H}_{n+3}]$ was formed.

- Decode hydrides, if X_mH_{m+4} contains 78.3 wt.% of **X**.
- Represent the structural formula of X_mH_{m+4} and complete the diagram of the MO fragment of **XHX**.

In the structure X_nH_{n+4} : the **X** atoms are located in the vertices of a pyramid; the number of the skeleton bonds is $n + 2$ or $s + t + y$ (s – number of the bonds $\text{X}---\text{H}---\text{X}$, t – number of the three-

center bonds $\text{X} \begin{array}{c} \text{X} \\ | \\ \text{X} \end{array} \text{X}$, y – number of bonds $\text{X}-\text{X}$); each **X** gives 4 bonds; **X** in the vertex of a pyramid is bonded to all the **X** atoms in the base with the two- (**XX**) and the three-center (**XXX**) bonds; electron density on H in **XHX** is higher than in **XH**.

- Calculate s , t , and y ($y > t$) and represent the structural formulae X_nH_{n+4} and $\text{X}_n\text{H}_{n+3}^-$.
- Write down the equation of the reaction of $\text{K}[\text{X}_n\text{H}_{n+3}]$ synthesis and calculate ΔH^0 of pyrolysis reaction, if the bond energies (kJ/mol) are: 436 (HH); 332 (**XX**); 380 (**XXX**); 441 (**XHX**); 381 (**XH**).

The compound **B**, which contains **Me** (I) (Vaska's complex), was obtained by the reaction of $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, hereinafter PPh_3 , with MeCl_3 (64.3 wt.% of **Me**) in methoxyethanol as solvent, CO source and reductant.

- Decode the Vaska's complex formula (**B**) (67.2 wt.% of PPh_3 ; 3.57 wt.% of CO) and represent its structural formula, if it is a trans-isomer containing Cl^- .

To obtain **A**, 0.390 g of **B** were dissolved in 20 mL of CH_2Cl_2 , and all the obtained solution of $\text{K}[\text{X}_n\text{H}_{n+3}]$ in THF was added at –70°C, the mixture was heated to –20°C, stirred for 3 hours until changing of color from red to yellow, and forming of KCl and 0.0720 g of **A**. With the **A** formation, the number of atoms in the base of a pyramid $\text{X}_n\text{H}_{n+3}^-$ increased due to cleavage of the **XHX** bond and formation of the **XHMe** and **MeX** bonds, and the three-center **XHX** remain at different **X**.

- Decode **A**, write down the equation of the reaction of its obtaining and calculate its yield.
- Represent the structural formula **A**.

Problem 3

Bizonyos átmenetifémek adnak olyan koordinációs komplexeket is, amelyekben a ligandum az O_2^{2-} peroxidion. Ezek az ún. peroxivegyületek, amelyekből sokat egyszerűen hidrogén-peroxidos reakcióval is elő lehet állítani.

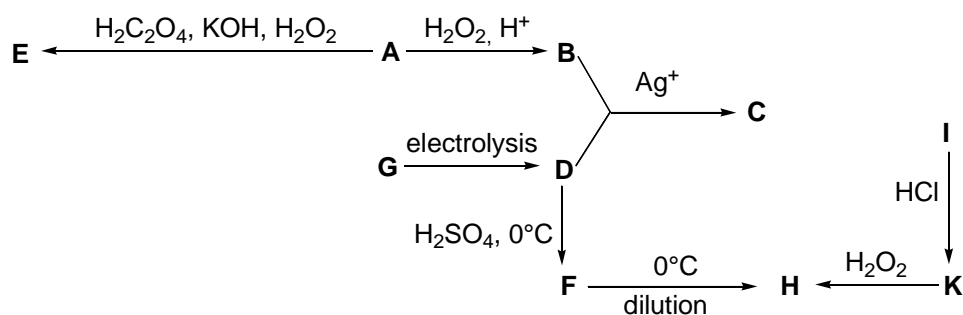
Így pl. amikor hidrogén-peroxidot adnak **A**-hoz, ami egy halvány narancsszínű, frissen leválasztott fénoxid (tömegszázalék: $\omega(O) = 43,99\%$), a kénsavas közegben intenzív vörös szín figyelhető meg. Ennek oka a **B** komplex kialakulása, amiben a fémion egy peroxid iont koordinál és a komplex részecske töltése +1. Amikor oxálsavat reagáltatunk egy olyan oldattal, amit úgy kaptunk, hogy **A**-t és kálium-hidroxidot oldottunk 3% hidrogén-peroxidban, akkor narancssárga szín jelenik meg, aminek az oka az **E** vegyület, amiben a komplex anion két peroxidiont tartalmaz.

Erősen savas közegben a **B** redukálódik **C**-vé. Ugyanez a folyamat játszódik le, amikor a **D** oxidálószerrel adjuk **B** oldatához (de csak Ag^+ ionok jelenlétében).

A **D** népszerű oxidálószer az analitikában, rovarirtó, élelmiszeradalék, fehérítőszer, robbanókeverékek összetevője, stb. **D** az **F** sav káliumsója. **D**-t a **G** savanyú káliumsó elektrolízisével gyártják. A folyamat során az **F** sav keletkezik az anódon, amit a katódtérben keletkező kálium-hidroxid semlegesít. Rossz oldhatósága miatt kiválik a **D**.

Hidegen oldva **D**-t tömény kénsavban az **F** sav keletkezik, ami híg oldatban, hidegen egy másik **H** savvá bomlik. Ez a **H** sav vízben igen instabil, kristályos állapotban robbanékony. Kétlépéses reakcióban állítható elő: először **I**, egy nemfémes oxid ($\omega(O) = 59,95\%$) reagál hidrogén-kloriddal és a **K** vegyületet adja, majd ez reagál vízmentes hidrogén-peroxiddal és kapjuk **H**-t.

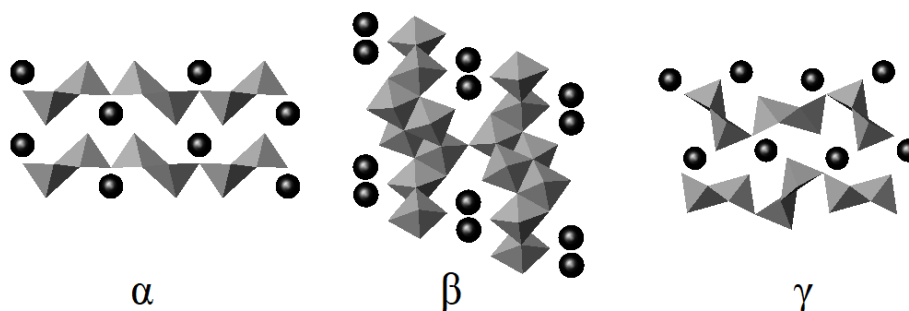
- Azonosítsd az ismeretlen anyagokat és írd fel az említett folyamatok egyenleteit az alábbi séma szerint. Támaszd alá eredményedet számítással!



- Írd fel a **B** és **D** Ag^+ ion katalizált reakciójának mechanizmusát!
- Derítsd ki az **E** komplex anionos részének szerkezetét és add meg a fém koordinációs számát benne!

4. **F** és **H** egy speciális savcsaládba tartoznak. Add meg az anionjaik szerkezetét és karikázd be a jellegzetes funkciós csoportjukat!

Amikor **A**-t alkálifémoxidokkal vegyítik, oxidbronzokat lehet kapni. A folyamatban oxigén távozik, és a kapott kékesfekete fázisok vezetik az áramot. A beépülő atomok számától függően többféle szerkezeti típusú bronz keletkezhet az ábra szerint. (a fém-oxigén hálózatot a poliéderek mutatják, az alkálifém atomok a fekete gömbök, az alkálifém aránya az α - β - γ sorban nő). A legegyszerűbb α -típus egy szilárd oldat, ahol az alkálifématomok beépülnek a kiindulási **A** oxid fém-oxigén hálózatába.



5. Határozd meg az α -típusú lítium bronz összetételét, ha levegőn hevítve a minta tömege 1,733%-kal nőtt, miközben a fém teljesen oxidálódott!