

Theory



54<sup>th</sup> IChO 2022  
International Chemistry Olympiad  
TIANJIN, CHINA

NLD-1 T-0 G-1

**G0-1**  
nederlands (Netherlands)

10 - 18 juli, 2022

CHANGE CREATION FUSION



**54<sup>th</sup> IChO 2022**

International Chemistry Olympiad



TIANJIN, CHINA



## Algemene instructies

- Deze toets bevat **9 opgaven**.
- Gebruik alleen een pen en een niet-grafische rekenmachine.
- Je krijgt **5 uur** om deze toets te maken.
- Je mag **beginnen** als het **START**-signaal is gegeven.
- Schrijf je antwoorden en berekeningen met pen in de daartoe bestemde vakken op de **antwoordbladen**. Gebruik de achterkant van de bladen van de toets als kladpapier. Wat daar staat wordt niet beoordeeld.
- Schrijf, als dat nodig is, de relevante berekeningen in de daartoe bestemde antwoordvakken. Je krijgt alleen het maximum aantal punten voor een correct antwoord als ook berekening en/of toelichting is gegeven.
- Een signaal zal door de toezichthouder worden gegeven **30 minuten** voor het **STOP**-signaal.
- Als het **STOP**-signaal is gegeven **moet je je pen neerleggen**. Ga je toch door dan volgt diskwalificatie.
- De officiële Engelse versie is alleen, als er onduidelijkheden in de vertaling voorkomen, op verzoek in te zien.
- Je mag niet zonder toestemming je plaats verlaten. Als je hulp nodig hebt of naar de WC wilt, steek je je hand op. Iemand komt je dan helpen of begeleidt je naar de WC.
- **Bij meerkeuzevragen moet je een vinkje  $\checkmark$  zetten tussen de [ ] voor het antwoord van je keuze.** Een voorbeeld is hieronder weergegeven:

(Stel je wilt (A) kiezen uit (A), (B), (C) en (D).)

(A)       (B)       (C)       (D)

**VEEL SUCCES**

# Theory



54<sup>th</sup> IChO 2022  
International Chemistry Olympiad  
TAIPEI, CHINA

NLD-1 T-0 G-3

# G0-3

nederlands (Netherlands)

## Opgaven en punteninformatie

Nr	Titel	Totaal aantal punten	% van het totaal
1	Snelle en visuele nucleïnezuur-test voor COVID-19	14	9
2	Chroom toen en nu	21	11
3	Afvangen en omzetten van koolstofdioxide	42	14
4	Een nieuwe reis voor oud zwavel	45	16
5	Omzetting tussen stikstofoxiden	45	15
6	Fosfines inschakelen	36	7
7	Organische moleculen van het leven	32	9
8	Een indrukwekkende chirale spiro katalysator	36	10
9	Totaalsynthese van Capitulacton	44	9
	Totaal		100

## Fysische constanten en vergelijkingen

Constante van Avogadro:	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Gasconstante:	$R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Standaarddruk:	$p^\ominus = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Standaard atmosferische druk:	$p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.01325 \text{ bar} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
Nulpunt van de Celsiusschaal:	273.15 K
Constante van Faraday:	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Constante van Planck:	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Massa van een elektron:	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Lichtsnelheid:	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
pi:	$\pi = 3.141592653589793$
Energie van een foton:	$E = hc/\lambda$
Ideale gaswet:	$pV = nRT$
Eerste wet van de thermodynamica:	$\Delta U = Q + W$
Enthalpie H:	$H = U + pV$
Verandering van de entropie:	$\Delta S = Q_{\text{rev}}/T$
Vrije gibbsenergie:	$G = H - TS$
	$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus$
	$\Delta G^\ominus = -nFE_{\text{cell}}^\ominus$
	$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln Q$
Concentratiebreuk:	$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$
	Voor de reactie $a[\text{A}] + b[\text{B}] \rightleftharpoons c[\text{C}] + d[\text{D}]$
Vergelijking van Nernst:	$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{ox}}}$
Isotherm vergelijking van Langmuir:	$\theta = aP/(1 + aP)$
Vergelijking van Arrhenius:	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Reactiesnelheidsvergelijking:	
0e orde:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
1e orde:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
2e orde:	$\frac{1}{[\text{A}]} = \frac{1}{[\text{A}]_0} + kt$

## Theory



54<sup>th</sup> IChO 2022  
International Chemistry Olympiad  
TAIPEI, CHINA

NLD-1 T-0 G-5

# G0-5

nederlands (Netherlands)

Halveringstijd voor een 1e orde proces:

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

Halveringstijd voor een 2e orde proces ( $A + A \rightarrow B$ ):

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1[A]_0}$$

Vergelijking van Lambert-Beer:

$$A = \epsilon l C$$

Arbeid:

$$W = UIt = UQ$$

Elektrische lading:

$$Q = It$$

Volume van een bol:

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

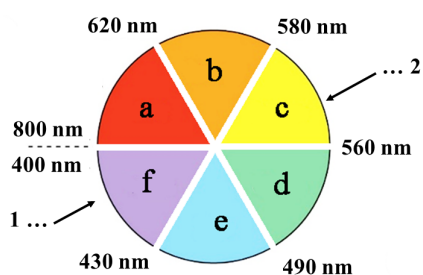
Oppervlakte van een bol:

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





## Zichtbaar licht spectrum



a: rood    b: oranje    c: geel    d: groen    e: blauw    f: violet  
1: Als de oplossing hier absorbeert    2: heeft het deze kleur.

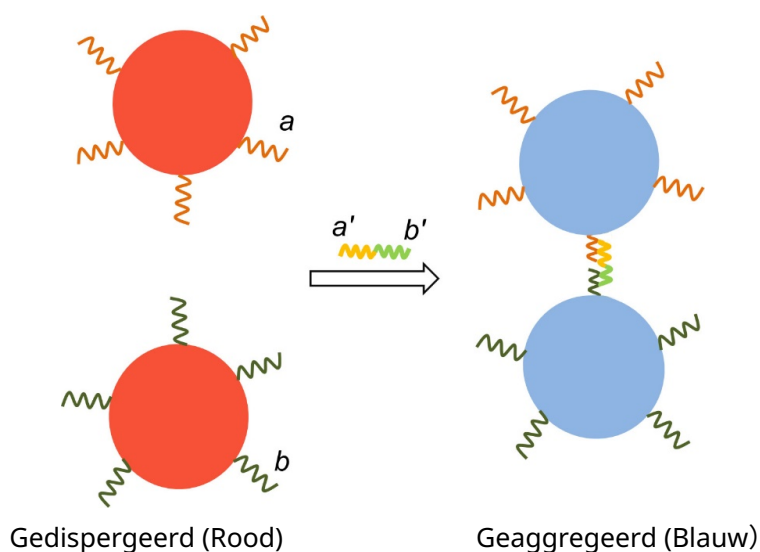
Figuur 0.1

## Snelle en visuele nucleïnezuur-test voor COVID-19

9% van het totaal						
Vraag	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	Totaal
Punten	1	1	4	4	4	<b>14</b>
Score						

Snelle en eenvoudige methoden voor de vroegtijdige opsporing van COVID-19 zijn dringend nodig. Opsporing met de hulp van goudnanodeeltjes is een veelbelovende methode. Goudnanodeeltjes worden veel gebruikt als zichtbare uitlezing van teststrips door hun hoge molaire extinctiecoëfficiënten (molaire absorptie). De kleur van de goudnanodeeltjes is nauw verbonden met hun grootte en de dispersiteit. Hoe groter de goudnanodeeltjes hoe meer roodachtig de kleur is. Wanneer de nanodeeltjes aggregaten vormen (agglomereren), verschuift de kleur van rood naar blauw.

Goudnanodeeltjes waarbij aan het oppervlak twee soorten enkelstrengs nucleïnezuurfragmenten  $a$  en  $b$  zijn gebonden, kunnen aggregaten vormen (agglomereren) in aanwezigheid van een 'target' nucleïnezuur ( $a'$   $b'$ ). Hierdoor verandert na enkele minuten de kleur van de oplossing van rood naar blauw (zoals hieronder aangegeven). Op basis van dit principe kunnen de 'target' nucleïnezuren, afkomstig van het coronavirus, in een monster worden gedetecteerd.





**1.1** **Geef** het gebied waarin de gedispergeerde goudnanodeeltjes licht absorberen. 1.0 pt  
Gebruik hiervoor één van de letters a-f uit **Figuur 0.1** in de **Algemene Instructies**.

**1.2** **Geef** de verandering in het absorptiespectrum van de goudnanodeeltjes wanneer deze geaggregeerd (geagglomerereerd) zijn. Vergeleken met de absorptiegolflengte van de gedispergeerde goudnanodeeltjes is de golflengte van de geaggregeerde (geagglomerereerde) nanodeeltjes. 1.0 pt  
(a) groter  
(b) kleiner  
(c) ongewijzigd

Goudnanodeeltjes bestaan uit goudatomen die gestapeld zijn als zuiver goud (dichtheid  $\rho = 19.3 \text{ g cm}^{-3}$ ).

**1.3** **Bereken** hoeveel goudatomen ( $N$ ) aanwezig zijn in een bolvormig goudnanodeeltje met een **diameter** van 30.0 nm. 4.0 pt

De synthese van goudnanodeeltjes is gebaseerd op de redoxreactie tussen waterstoftetrachloroauraat(III) ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_W = 394$ ) en reducerende verbindingen (zoals natriumcitraat). Men heeft 5.2 mg  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  aanwezig in 100.0 mL oplossing volledig omgezet tot uniforme bolvormige goudnanodeeltjes met een diameter van 30.0 nm. De absorptie van de resulterende rode oplossing bedroeg 0.800 gemeten bij 530 nm met een UV/VIS-spectrofotometer.

**1.4** **Bereken** de molaire extinctiecoëfficiënt (molaire absorptie) van de oplossing met de resulterende goudnanodeeltjes per mol goudnanodeeltjes bij 530 nm. De optische weglengte van de cuvet is 1 cm. Gebruik  $N = 1.00 \times 10^5$  wanneer je er niet in geslaagd bent het aantal gouddeeltjes ( $N$ ) te berekenen in **1.3**. 4.0 pt

De standaard additiemethode werd gebruikt voor de colorimetrische bepaling van het 'target' nucleïnezuur. Een monster verkregen via een wattenstaafje aangebracht in de keel werd verdeeld in twee gelijke delen. Na toevoeging van de oplossing met de goudnanodeeltjes waaraan nucleïnezuurfragmenten gebonden zijn en na toevoeging van de standaardoplossing die het 'target' nucleïnezuur bevat of van water werd de absorptie van de twee eindoplossingen afzonderlijk gemeten bij 600 nm.

No.	Volume van het monster (mL)	Volume van oplossing met goudnanodeeltjes waaraan nucleïnezuurfragmenten zijn toegevoegd (mL)	Volume van standaardoplossing die $2.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ 'target' nucleïnezuur bevat (mL)	Volume van water (mL)	Absorptie
1	0.10	0.80	0.00	0.10	0.400
2	0.10	0.80	0.10	0.00	0.900

## Theory



54<sup>th</sup> IChO 2022  
International Chemistry Olympiad  
TAIJI, CHINA

NLD-1 T-1 Q-3

# Q1-3

nederlands (Netherlands)

- |  |               |
|--|---------------|
| <p><b>1.5</b> <u>Bereken</u> de concentratie van de virale nucleïnezuren aanwezig in het oorspronkelijke monster genomen met een wattenstaafje in de keel.</p> | <p>4.0 pt</p> |
|--|---------------|

## Chroom toen en nu

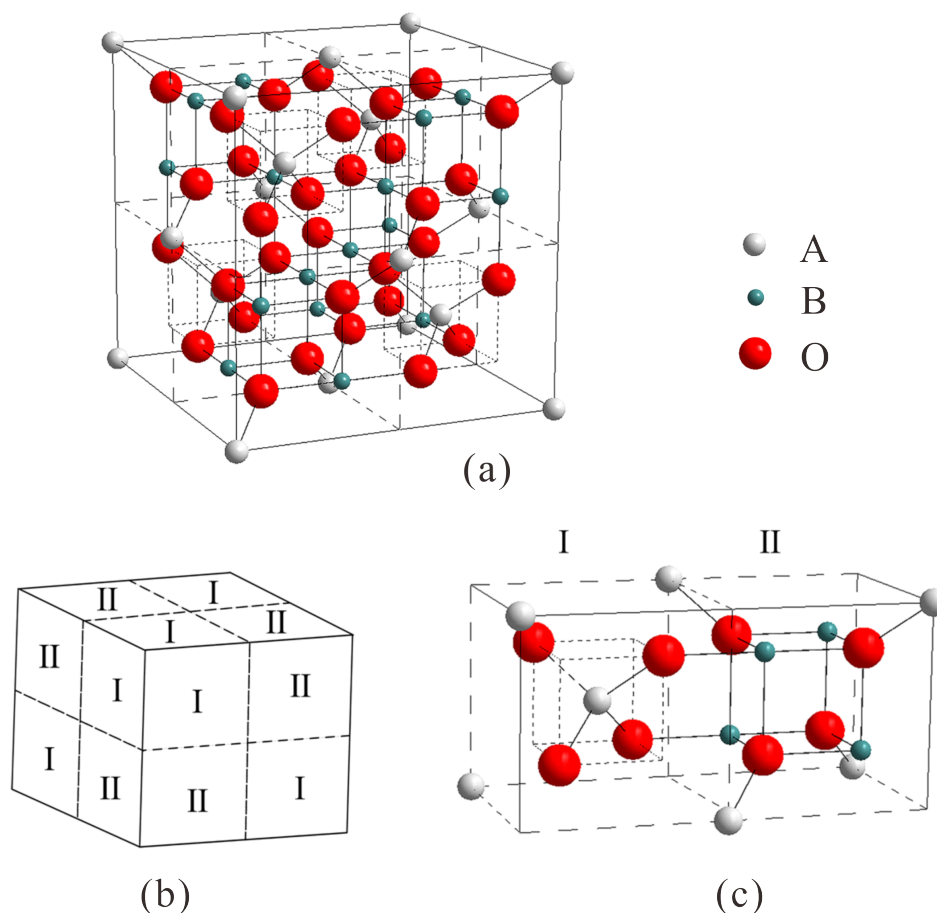
11% van het totaal										
Vraag	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	2.9	Totaal
Punten	2	1	6	1	2	1	1	5	2	21
Score										



(De foto is afkomstig van de website van het Palace Museum)

Zwart geglaazuurd porselein is een speciaal Chinees porselein en was populair in de Tang en Song dynastieën (ca. 1000 jaar geleden). Het keramische werk bevatte ijzeroxiden als belangrijkste kleurstof, die werden gemengd met andere overgangsmetaaloxiden om verschillende kleuren te krijgen, zoals kastanjebruin, donkerbruin of zwart. Momenteel is het zwart geglaazuurd porselein nog steeds populair in China.

Het typische zwarte glazuur is samengesteld uit Fe-bevattende oxiden met een spinelstructuur. Spineloxiden hebben de algemene formule  $AB_2O_4$ . De structuur bestaat uit een kubusvormige dichte pakking van  $O^{2-}$  ionen waarin de **A** kationen een achtste van de tetraëdrische gaten bezetten en de **B** kationen de helft van de octaëdrische gaten, zoals weergegeven in **Figuur 2.1(a)** als eenheidscel.



**Figuur 2.1** Weergave van een spinelstructuur

De kubische eenheidscel van een spinelstructuur kan worden opgedeeld in acht kubische subeenheden en de gestreepte lijnen representeren de interne randen van de subeenheden. Vier subeenheden behoren tot type I en de andere vier subeenheden zijn type II (**Figuur 2.1(b)**). De details van de aangrenzende subeenheden van type I en type II zijn weergegeven in **Figuur 2.1(c)**.

**2.1** Hoeveel kationen van type **A** en van type **B** zitten er in een eenheidscel?

2.0 pt

Het zwarte keramische porselein met spinelstructuur kan geproduceerd worden door  $Fe_2O_3$  en  $Cr_2O_3$  in een bepaalde verhouding te verhitten in een reducerende atmosfeer (**reactie (I)**). Wanneer men  $Fe_2O_3$  en  $Cr_2O_3$  laat reageren in de massaverhouding 63.6 : 36.4, worden ze volledig omgezet tot een zuivere stoichiometrische verbinding. Het product heeft een spinelstructuur, waarin de tetraëdrische **A** plaatsen

# Theory



NLD-1 T-2 Q-3

# Q2-3

nederlands (Netherlands)

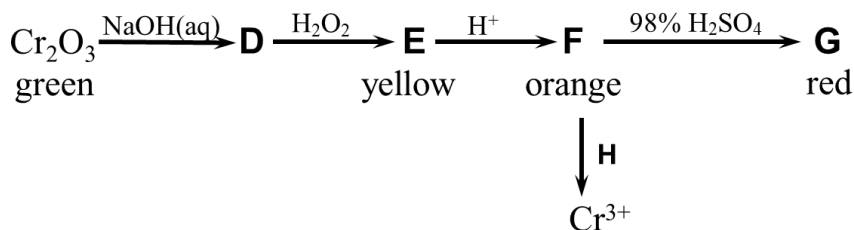
uitsluitend met ijzerkationen zijn bezet.

**2.2** Welk element wordt in reactie (I) gereduceerd? 1.0 pt

**2.3** Bereken de aantallen  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Cr}^{3+}$  ionen op de B plaatsen van één eenheidscel. 6.0 pt

Naast doteren in zwart keramisch glazuur worden chroomhoudende pigmenten ook gebruikt in verf en drukwerk vanwege de rijke kleur die afkomstig is van chroom met verschillende oxidatietoestanden, zoals +2, +3 en +6. Het pigment chroomgroen,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

(green), kan in het onderstaande proces worden omgezet in een reeks van andere verbindingen (D-G), waarin E, F, G respectievelijk geel (yellow), oranje (orange) en rood (red) zijn.



**2.4** Geef de chemische formule van E. 1.0 pt

**2.5** Geef de reactievergelijking van de omzetting  $\mathbf{F} \rightarrow \mathbf{G}$ . 2.0 pt

**2.6** Kies het reagens dat H kan zijn. 1.0 pt  
(A)  $\text{FeSO}_4$   
(B)  $\text{FeCl}_3$   
(C)  $\text{ZnSO}_4$   
(D)  $\text{CuSO}_4$

Dat chroom in meerdere valenties kan voorkomen, is niet alleen belangrijk voor de productie van pigmenten, maar ook nuttig voor katalyse. Zo bestaat bijvoorbeeld een typische Phillips katalysator voor de polymerisatie van etheen uit chromoxiden geënt op een poreus dragermateriaal zoals amorfe silica. Tetra-gecoördineerd Cr(VI) is de kern in de pre-katalysator (**1**). Aangenomen wordt dat de pre-katalysator (**1**) in het begin van de reactie door de etheenmoleculen snel wordt gereduceerd tot een verbinding (**2**) met zes-gecoördineerd Cr(II). Men neemt aan dat **2** de verdere polymerisatie van etheenmoleculen bewerkstelligt.

- 2.7** De reactie van **1** met etheen kan worden gevolgd met behulp van UV-vis spectra. De pre-katalysator **1** absorbeert licht bij  $21500\text{ cm}^{-1}$  en verbinding **2** absorbeert licht bij  $16700\text{ cm}^{-1}$  in het zichtbare gedeelte. **Kies** de juiste combinatie van kleuren voor **1** en **2**. 1.0 pt
- (A) oranje en wit, respectievelijk  
(B) oranje en blauw, respectievelijk  
(C) blauw en oranje, respectievelijk  
(D) blauw en wit, respectievelijk

- 2.8** **Teken** de configuratie van de *d* elektronen van het Cr(II) ion in **2** en **bereken** de kristalveldstabilisatie-energie (CFSE) voor het Cr(II) ion in **2**. Neem hierbij aan dat het Cr(II) ion in **2** is gelokaliseerd in een regelmatig octaëdrisch kristalveld met een splitsingsenergie  $\Delta_o$  van  $16000\text{ cm}^{-1}$ . (NB: De koppelingsenergie *P* voor Cr(II) in **2** is  $23500\text{ cm}^{-1}$ ) 5.0 pt

- 2.9** Coördinatieverbindingen/ionen vertonen paramagnetisme wanneer ze ongepaarde elektronen bevatten. Het corresponderende magnetische moment ( $\mu$ ) van kationen van overgangsmetalen kan worden berekend met de formule  $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$  waarin *n* het aantal ongepaarde elektronen is. **Bereken** het magnetische moment voor het Cr(II) ion in **2** uitgedrukt in  $\mu_B$ . 2.0 pt



## Afvangen en omzetten van koolstofdioxide

14% van het totaal													
Vraag	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	3.12	Totaal
Punten	2	5	2	3	2	8	2	2	5	7	2	2	42
Score													

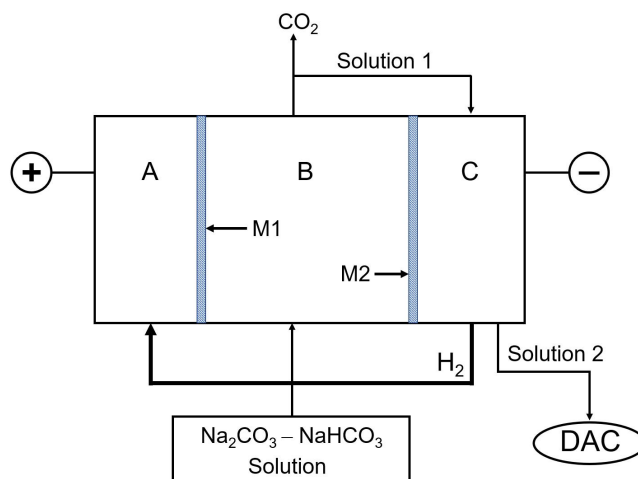
Klimaatverandering is tegenwoordig één van de meest alarmerende internationale uitdagingen. De toename van de CO<sub>2</sub> concentratie in de atmosfeer wordt gezien als de belangrijkste aanjager van de opwarming van de aarde. Het onderzoek naar het afvangen en omzetten van CO<sub>2</sub> trekt veel aandacht.

'Direct air capture' (DAC) technologie waarbij CO<sub>2</sub> direct aan de buitenlucht onttrokken wordt, is veelbelovend. De standaardmethode voor DAC is 'wet scrubbing' met alkalische oplossingen (meestal NaOH), waarbij de CO<sub>2</sub> uit de lucht geabsorbeerd wordt tot pH ≈ 10 (**stap 1**). Het verbruikte absorptiemiddel wordt geregenereerd door gedoseerd calciumhydroxide aan het systeem toe te voegen (**stap 2**). De witte neerslag **A**, ontstaan in **stap 2**, ontleedt bij 700 °C, wat zorgt voor een toename van CO<sub>2</sub> en het ontstaan van een andere witte verbinding **B** (**stap 3**). Tot slot kan calciumhydroxide geregenereerd worden door hydratatie van **B**. Dit proces vergt veel energie. ( H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> :  $K_{z1} = 4.5 \times 10^{-7}$ ,  $K_{z2} = 4.7 \times 10^{-11}$  )

<b>3.1</b>	<b>Geef</b> de formules van respectievelijk <b>A</b> en <b>B</b> .	2.0 pt
------------	--	--------

<b>3.2</b>	<b>Geef</b> de kloppende reactievergelijkingen van alle mogelijke reacties in de <b>stap- pen 1-3</b> . Een NaOH oplossing wordt gebruikt als absorptiemiddel.	5.0 pt
------------	--	--------

Recentelijk is een elektrochemisch proces ontwikkeld voor het regenereren van de alkalische oplossing van het 'wet scrubbing' proces gebruikt bij DAC. Hierbij kan zuiver CO<sub>2</sub> gas opgevangen worden dat geschikt is voor opslag of gebruik. Het proces is gebaseerd op een H<sub>2</sub>-recycling elektrochemisch systeem (HRES), zie **Figuur 3.1**.



Figuur 3.1 Schematische weergave van de experimentele opstelling

De elektrochemische cel bevat drie compartimenten: een anode deel (A), een verzurend deel (B) en een kathode deel (C). Deze zijn van elkaar gescheiden door middel van ion-selectieve permeabele membranen M1 en M2. Tijdens gebruik worden protonen, die ontstaan door oxidatie van  $H_2$  bij de anode, getransporteerd naar het verzurend deel waar de gebruikte oplossing ( $Na_2CO_3-NaHCO_3$ ), afkomstig van het proces in contact met de lucht, wordt ingeleid. Het verlagen van de pH van deze oplossing zorgt voor de omzetting van carbonaat tot waterstofcarbonaat (**reactie 1**) en van waterstofcarbonaat tot koolzuur (**reactie 2**). Zodra de oplossing verzadigd is met opgelost  $CO_2$  (oplosbaarheid:  $0.033 \text{ mol L}^{-1}$ ), zorgt een verdere verlaging van de pH voor het vrijkomen van  $CO_2$  gas (**reactie 3**). Het bij de kathode ontstane  $H_2$  wordt geleid in de oplossing bij de anode. De oplossing komend van de kathode kan worden hergebruikt als absorptiemiddel voor DAC.

**3.3** Geef de vergelijkingen van de halfreacties die optreden bij respectievelijk de anode (A) en de kathode (C). 2.0 pt

**3.4** Geef de kloppende reactievergelijkingen van de reacties 1–3 in het verzurend deel (B). 3.0 pt

**3.5** Zet een vinkje bij alle juiste beschrijvingen van bewegingen van kationen wanneer het systeem in werking is. 2.0 pt

- (a)  $H^+$  ionen passeren door M1 van A naar B.
- (b)  $H^+$  ionen passeren door M2 van B naar C.
- (c)  $Na^+$  ionen passeren door M1 van B naar A.
- (d)  $Na^+$  ionen passeren door M2 van B naar C.
- (e) Zowel  $H^+$  als  $Na^+$  ionen kunnen door M1 en M2 passeren.

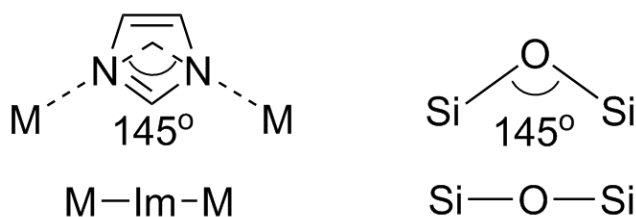
Er stelt zich in de cel een *steady state* in wanneer de elektrische stroomsterkte door de cel 2.00 A is en de instroomsnelheid van de oplossing ( $0.050 \text{ mol L}^{-1} Na_2CO_3 - 0.10 \text{ mol L}^{-1} NaHCO_3$ ) in deel B gelijk is aan  $10.0 \text{ mL min}^{-1}$ . De pH in het anode deel wordt op 1 gehouden tijdens deze *steady state*.



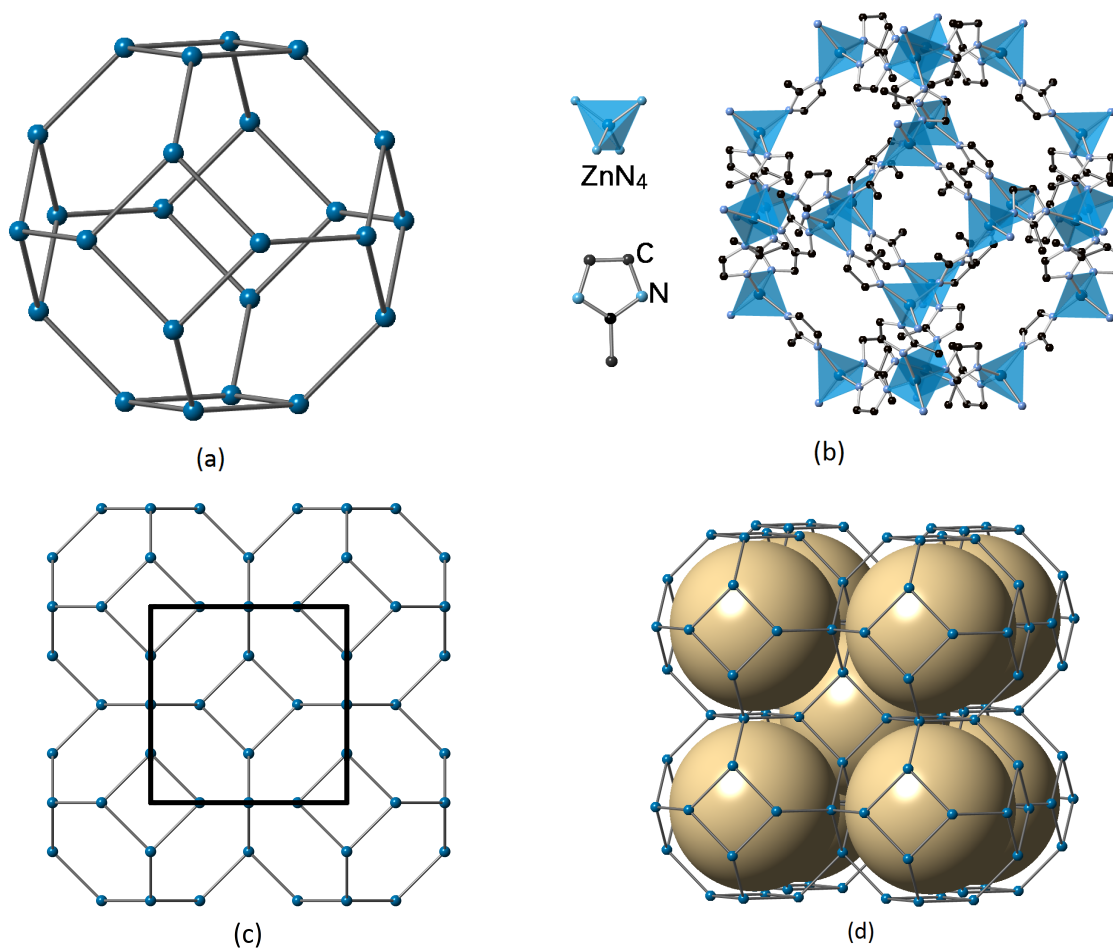
**3.6** Bereken de snelheid (in  $\text{mmol min}^{-1}$ ) waarmee  $\text{CO}_2$  gas wordt gevormd.

8.0 pt

Zeolitische imidazolaat netwerken (ZIFs), een subklasse van metaal-organische netwerken (MOFs), zijn veelbelovende materialen voor het afvangen en gebruik van  $\text{CO}_2$ . De structuren van ZIFs lijken op die van zeolieten. Ze vormen 3D netwerken met tetraëdrisch gecoördineerde metaalionen (bijv.  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) verbonden door imidazolaat ( $\text{Im}^-$ ) en afgeleiden daarvan. Het imidazolaat anion bindt aan de metaalkationen (M) door middel van zijn twee N atomen. Omdat de M-Im-M hoek vergelijkbaar is met de Si-O-Si hoek ( $145^\circ$ ) die veel voorkomt in zeolieten (zie hieronder), worden er veel ZIFs gesynthetiseerd met zeoliet-achtige tetraëdrische topologieën.



ZIF-8 is een voorbeeld van een ZIF dat een zogenoemd sodalietnetwerk (**SOD**) vormt zoals in **Figuur 3.2**. ZIF-8 is voor het eerst gesynthetiseerd door de Chinese wetenschappers Xiao-Ming Chen en anderen (ze hebben het de naam MAF-4 gegeven). Zij lieten  $\text{Zn}^{2+}$  met 2-methylimidazool ( $\text{CH}_3(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)$ , HmIm) reageren. Het kristalliseert in een kubisch kristalstelsel met de celparameter  $a = 1.632 \text{ nm}$  bij een oplosmiddelvrije fase met een effectieve porie-diameter van  $1.16 \text{ nm}$  (weergegeven door de inwendige virtuele bol in **Figuur 3.2d**).



**Figuur 3.2** Topologie van **SOD** en de structuur van ZIF-8

- (a) Topologie van een **SOD** kooi;
- (b) **SOD** kooi in ZIF-8 gevormd uit  $\text{Zn}^{2+}$  (in het midden van de tetraëders) en imidazolaat (H atomen zijn voor de overzichtelijkheid weggelaten);
- (c) Netwerk van **SOD** met de eenheidscel weergegeven door het vierkant;
- (d) Een aantal van de poriën zijn gemarkeerd met de virtuele bollen in ZIF-8.

Let op: Als je wilt mag je de formules 'HmIm' en 'mIm' gebruiken voor respectievelijk 2-methylimidazool en 2-methylimidazolaat bij het beantwoorden van de volgende vragen.

**3.7** Geef de formule van één sodalietkooi.

2.0 pt

# Theory



NLD-1 T-3 Q-5

# Q3-5

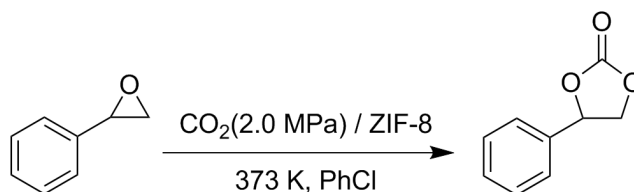
nederlands (Netherlands)

**3.8** **Geef** de samenstelling van de eenheidscel van ZIF-8. 2.0 pt

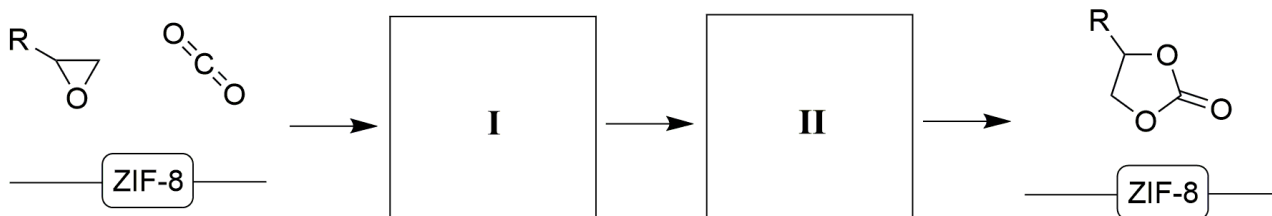
**3.9** **Bereken** het inwendige oppervlak ( $S$ ) van de poriën (weergegeven door de virtuele bollen) in 1 g ZIF-8 (in  $\text{m}^2$ ). Wanneer je geen samenstelling van de eenheidscel hebt bepaald, gebruik dan 3500 u als massa van de eenheidscel. 5.0 pt

**3.10** **Bereken** de porositeit  $R$  van ZIF-8 ( $R$  is de verhouding van het porievolume tot het totale volume van het materiaal) en het porievolume van 1 g ZIF-8 ( $V_p$ , in  $\text{cm}^3$ ). 7.0 pt

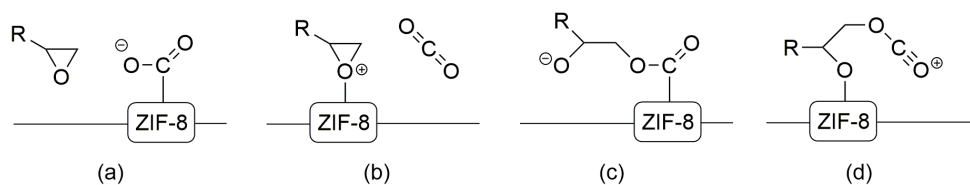
ZIF-8 kan ook worden gebruikt als katalysator voor de omzetting van  $\text{CO}_2$  tot meer waardevolle chemicaliën. Eén van de meest veelbelovende routes voor het vastleggen van  $\text{CO}_2$  is de vorming van cyclische carbonaten via  $\text{CO}_2$  cycloadditie. Hieronder staat een voorbeeld:



Het volgende mechanisme is voorgesteld voor de katalytische omzetting van  $\text{CO}_2$  tot cyclisch carbonaat met ZIF-8 als katalysator:



**3.11** Wanneer ZIF-8 zure plaatsen levert in het bovenstaande katalytische proces, 2.0 pt  
maak het mechanisme dan af door logische tussenproducten te kiezen uit de  
volgende opties:



**Zet een vinkje** bij de tussenproducten die corresponderen met respectievelijk I en II.

ZIF-8 heeft een relatief hoge thermische stabiliteit. Een recente studie heeft echter aangetoond dat de structuur vernietigd zou worden in een natte zure omgeving. De combinatie van  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  met ZIF-8 resulteerde in de vorming van  $\text{ZnCO}_3$ .

**3.12** **Geef** de kloppende reactievergelijking van de reactie van ZIF-8 met  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$ . 2.0 pt

## Een nieuwe reis voor oud zwavel

16% van het totaal													
Vraag	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	4.10	4.11	4.12	Totaal
Punten	2	4	4	3	1	5	2	4	5	4	6	5	<b>45</b>
Score													



Zwavel is sinds de oudheid bekend en wordt al even lang gebruikt. Tegenwoordig wordt zwavel in de chemische en farmaceutische industrie gebruikt als een goedkope grondstof.

Pyriet ( $\text{FeS}_2$ ) wordt gewoonlijk gebruikt als grondstof in de industriële productie van elementair zwavel. Daartoe wordt pyriet verwarmd onder een beperkte luchttoevoer. De theoretische opbrengst van elementair zwavel is 100%, onder vorming van een zwart magnetisch oxide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) als tweede reactieproduct.

**4.1** Geef de kloppende reactievergelijking van bovenstaande reactie.

2.0 pt

Gedurende het proces ontstaat behalve zwavel een kleine hoeveelheid  $\text{SO}_2$  als bijproduct. Deze reactie kan worden gevolgd door de hoeveelheid  $\text{SO}_2$  te meten. Hiervoor wordt het volgende voorschrift gebruikt:

In een buisoven wordt ruw ertspoeder verwarmd bij een gecontroleerde temperatuur. Het ontstane  $\text{SO}_2$  wordt opgevangen in een  $2 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH oplossing. Na afloop van de reactie wordt de oplossing overgebracht in een maatkolf van 500 mL en aangevuld tot de maatstreep met gedistilleerd water. Van de verkregen verdunde oplossing wordt 25.00 mL overgebracht in een afsluitbare erlenmeyer en gemengd met

50.00 mL 0.05122 mol L<sup>-1</sup> I<sub>2</sub> standaardoplossing en 5 mL 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oplossing. De afsluitbare erlenmeyer wordt gedurende 5 min in het donker bewaard en vervolgens getitreerd met 0.1012 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> standaardoplossing. Als de oplossing lichtbruin van kleur wordt, wordt 3 mL 0.5% zetmeeloplossing als indicator toegevoegd. De titratie wordt vervolgd totdat de blauwe kleur van de oplossing verdwijnt.

**4.2** Geef de kloppende reactievergelijkingen van de reacties waarin I<sub>2</sub> voorkomt, die optreden bij bovenstaande bepaling. 4.0 pt

**4.3** In zo'n testbepaling wordt 17.6 g elementair zwavel gevormd uit pyriet. In de analyse van de bijproducten volgens bovengenoemde bepaling wordt 18.47 mL van de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> standaardoplossing gebruikt. Bereken het percentage zwavel uit het pyriet dat verloren ging als bijproduct. Neem hierbij aan dat geen andere zwavelhoudende verbindingen ontstaan. 4.0 pt

De lithium-zwavel batterij is een veelbelovend systeem voor energie-opslag vanwege de hoge theoretische energiedichtheid, die groter is dan die van conventionele Li-ion batterijen. De netto reactie van een lithium-zwavel batterij kan worden weergegeven als:  $16 \text{Li} + \text{S}_8 \longrightarrow 8 \text{Li}_2\text{S}$ . Tijdens stroomlevering reageert zwavel als de kathode en metallisch lithium reageert als de anode.

**4.4** Geef de kloppende reactievergelijkingen die plaatsvinden aan de kathode (a) en aan de anode (b) tijdens de stroomlevering. 3.0 pt

**4.5** Bereken de massaverhouding tussen het materiaal dat als kathode reageert en het materiaal dat als anode reageert volgens de netto reactie van de batterij. 1.0 pt

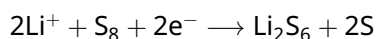
Een lithium-ion batterij (LIB) met een gemiddelde operationele spanning van 3.8 V en een capaciteit van 3110 mAh kan op een volledige lading voldoende energie leveren om gedurende 22 uur doorlopend video's af te spelen op een mobiele telefoon.

**4.6** De LIB wordt vervangen door een ideale lithium-zwavel batterij met een gemiddelde operationele spanning van 4.2 V. Deze batterij bevat 23 g zwavel als kathode. Het zwavel reageert stoichiometrisch tijdens de stroomlevering. Bereken hoeveel uur deze volledig opgeladen lithium-zwavel batterij energie levert om op de mobiele telefoon doorlopend video's af te spelen. 5.0 pt

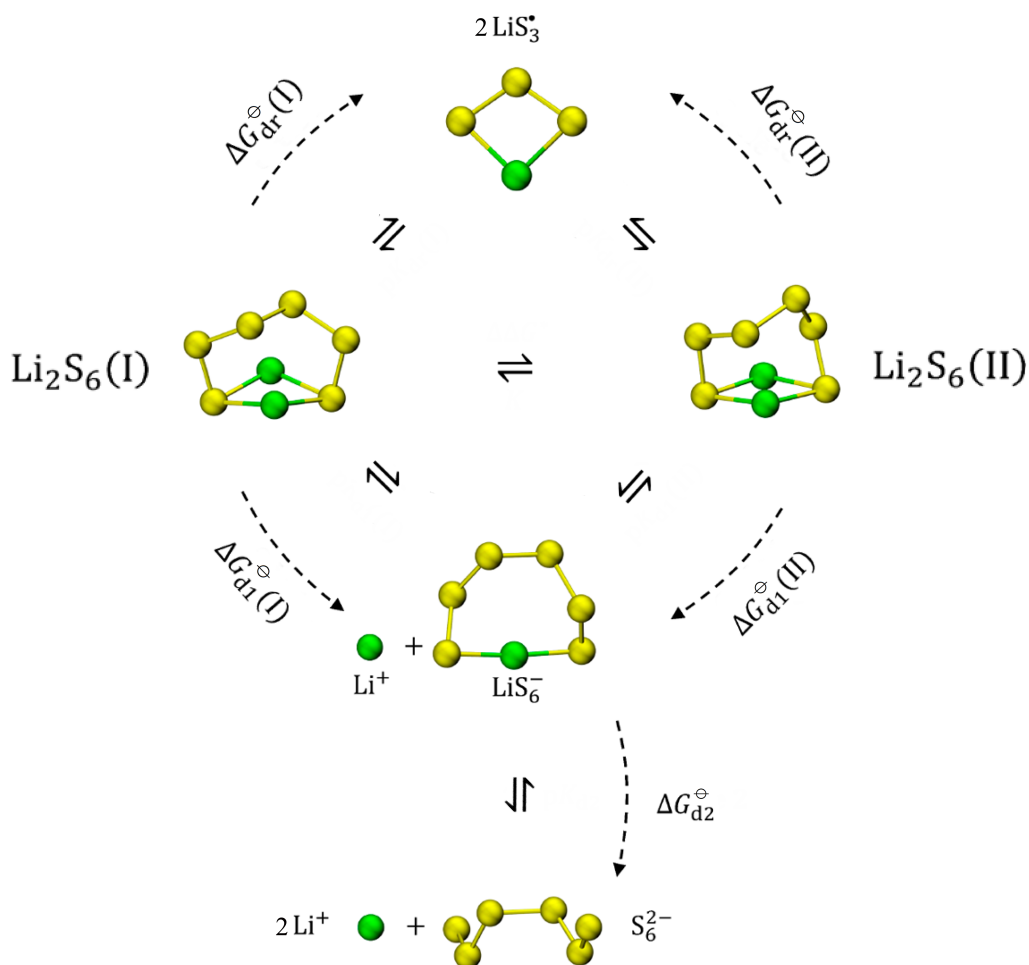
Elementair zwavel bestaat over het algemeen uit S<sub>8</sub> moleculen. In lithium-zwavel batterijen wordt S<sub>8</sub> niet direct gereduceerd tot Li<sub>2</sub>S gedurende stroomlevering. In plaats daarvan ondergaat het stapsgewijs reacties waarbij verschillende oplosbare lithiumpolysulfiden (Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>, n = 3 – 8) ontstaan. Deze lithiumpolysulfiden kunnen diffunderen naar de anode en corroderen deze anode. Dit resulteert in het verlies van materialen die als elektrode optreden. Dit verschijnsel wordt het “pendel-effect” genoemd.

**4.7** Geef de kloppende reactievergelijking voor de corrosie van de anode door oplosbare lithiumpolysulfiden (Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub>). Bij deze reactie ontstaat Li<sub>2</sub>S. 2.0 pt

Om het “pendel-effect” te onderdrukken, wordt intensief onderzoek gedaan naar de vormen van polysulfiden die aanwezig zijn in een elektrolyt. Eén van de meest representatieve tussenproducten is  $\text{Li}_2\text{S}_6$ :



Een theoretische studie toont aan dat twee conformeren met vergelijkbare energie,  $\text{Li}_2\text{S}_6(\text{I})$  en  $\text{Li}_2\text{S}_6(\text{II})$ , samen voorkomen in 1,2-dimethoxyethaan (DME), een gebruikelijk oplosmiddel voor de elektrolyt in lithium-zwavel batterijen. De dissociatie van  $\text{Li}_2\text{S}_6$  in DME is hieronder weergegeven:



Chemische evenwichten van  $\text{Li}_2\text{S}_6$ ,  $\text{LiS}_6^-$ ,  $\text{S}_6^{2-}$  en  $\text{LiS}_3^*$  in DME

**Tabel 4.1** Gibbsenergieën (kJ mol<sup>-1</sup>) voor de verschillende dissociatiereacties in DME (298.15 K, 1 bar)

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

**4.8** **Bereken** de concentratieverhouding  $\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(\text{II})]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(\text{I})]}$  van het evenwicht tussen de twee conformeren in DME (298.15 K, 1 bar). Gebruik hiervoor de gegevens uit Tabel 4.1. 4.0 pt

**4.9** **Bereken** de waargenomen dissociatieconstante van de reactie  $\text{Li}_2\text{S}_6 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$  in DME (298.15 K, 1 bar). Gebruik hiervoor de gegevens uit tabel 4.1. 5.0 pt

**4.10** **Sorteer** de volgende concentraties, in de evenwichtstoestand, in afnemende volgorde:  $[\text{Li}_2\text{S}_6]$ ,  $[\text{LiS}_6^-]$ ,  $[\text{S}_6^{2-}]$ ,  $[\text{LiS}_3^{\bullet}]$  in DME. 4.0 pt

**4.11** De standaardelektrodepotential van metallisch lithium in water bij 298.15 K en 1 bar is: 6.0 pt

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

De standaard gibbsenergieën voor de solvatatie van gasvormig  $\text{Li}^+(\text{g})$  tot  $\text{Li}^+(\text{sol})$  in verschillende oplosmiddelen.

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

**Bereken** de standaardelektrodepotential van metallisch lithium in DME.

Onderzoek heeft aangetoond dat de bronspanning van een lithium-zwavel batterij toeneemt wanneer het oplosmiddel dimethylsulfoxide (DMSO) gebruikt wordt in plaats van DME. Daarom besteden onderzoekers ook aandacht aan de vormen van polysulfiden in DMSO.

In een test werd een bepaalde hoeveelheid  $\text{Li}_2\text{S}$  samen met 4.81 mg zwavelpoeder in 10.00 mL DMSO gebracht. Het mengsel werd verhit en geroerd totdat alle stoffen volledig opgelost waren (volumeverandering is verwaarloosbaar). Neem aan dat alleen de volgende polysulfiden aanwezig waren in de DMSO:  $\text{S}_3^{\bullet-}$ ,  $\text{S}_4^{2-}$ ,  $\text{S}_5^{2-}$ ,  $\text{S}_6^{2-}$ ,  $\text{S}_7^{2-}$ ,  $\text{S}_8^{2-}$ . In de evenwichtstoestand was de concentratieverhouding van de zwavelbevattende verbindingen:

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



## Theory



54<sup>th</sup> IChO 2022  
International Chemistry Olympiad  
TAIJI, CHINA

NLD-1 T-4 Q-5

# Q4-5

nederlands (Netherlands)

**4.12** Bereken de oorspronkelijke massa  $m$  (in mg) van  $\text{Li}_2\text{S}$  die was toegevoegd aan DMSO. 5.0 pt

## Omzetting tussen stikstofoxiden

15% van het totaal											
Vraag	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	Totaal
Punten	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	<b>45</b>
Score											

Stikstofoxiden (o.a.  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; meestal weergegeven als  $\text{NO}_x$ ) dragen in belangrijke mate bij aan luchtverontreiniging. Ze veroorzaken een reeks problemen zoals het afbreken van ozon, zure regen, fotochemische smog en ze dragen bij aan het versterkte broeikaseffect. Daarom moeten de emissie en de omzetting van  $\text{NO}_x$  onder controle worden gehouden om de luchtkwaliteit te verbeteren. Hier nemen we de oxidatie onder de loep van  $\text{NO}$  tot  $\text{NO}_2$  via de reactie  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ .

### Deel A

Algemeen wordt aangenomen dat deze reactie in de atmosfeer via het volgende mechanisme verloopt :



Reactie (1), reactie (2) en de omgekeerde reactie van reactie (1) zijn één-staps-reacties. Reactie (1) is een evenwichtsreactie, en de concentratie-evenwichtsconstante wordt genoteerd als  $K_{c1}$ . Reactie (2) is de snelheidsbepalende stap voor de totale reactie. De reactiesnelheidsconstante van reactie (2) is  $k_2$ .

**5.1** Leid de vergelijking af voor de reactiesnelheid van de totale reactie  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  als een functie van  $[\text{NO}]$ ,  $[\text{O}_2]$ ,  $K_{c1}$  en  $k_2$ . 4.0 pt

De temperatuursafhankelijkheid van  $K_{c1}$  kan bij benadering worden beschreven met de vergelijking  $\ln K_{c1} = M - (N/T)$  ( $M$  en  $N$  zijn constanten). De verandering van  $k_2$  met de temperatuur volgt de Arrhenius-vergelijking met  $A_2$  als pre-exponentiële factor en  $E_{a,2}$  als waargenomen activeringsenergie. Neem aan dat  $E_{a,2}$  en  $A_2$  onafhankelijk zijn van de temperatuur.

**5.2** Leid de uitdrukkingen af voor de pre-exponentiële factor ( $A_+$ ) en de waargenomen activeringsenergie ( $E_{a,+}$ ) van de reactie  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  als functies van  $M$ ,  $N$ ,  $A_2$  en  $E_{a,2}$ . 4.0 pt

## Theory



54<sup>th</sup> IChO 2022  
International Chemistry Olympiad  
TAININ, CHINA

NLD-1 T-5 Q-2

# Q5-2

nederlands (Netherlands)

De waargenomen reactiesnelheidsconstante ( $k_+$ ) van de totale reactie is  $6.63 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$  bij 600 K, en de waargenomen activeringsenergie van de totale reactie is  $1.20 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**5.3** **Bereken** de reactiesnelheidsconstante (in  $\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) van deze reactie bij 700 K. 2.0 pt

De standaard vormingsenthalpieën ( $\Delta_f H_m^\ominus$ ) en de standaard entropieën ( $S_m^\ominus$ ) bij 298.15 K zijn in de onderstaande tabel weergegeven:

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

De standaard reactie-enthalpie en de de standaard entropieverandering van de reactie  $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$  kunnen worden beschouwd als onafhankelijk van de temperatuur. Alle gassen kunnen worden beschouwd als ideale gassen in de volgende vragen.

**5.4** **Bereken** de thermodynamische evenwichtsconstante ( $K_p^\ominus$ ) van deze reactie bij 600 K. 4.0 pt

**5.5** **Bereken** de verandering in de standaard interne energie  $\Delta_r U_m^\ominus$  (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) van deze reactie bij 600 K. 3.0 pt

Experimenteel is gebleken dat de snelheid van de reactie  $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$  onafhankelijk is van de concentraties van NO en O<sub>2</sub>.

**5.6** **Leid** de uitdrukking **af** voor de reactiesnelheid van deze reactie (de waargenomen reactiesnelheidsconstante kan hierbij direct gebruikt worden als  $k_-$ ) en **bereken** de waarde van  $k_-$ , waargenomen bij 600 K. (Als je bij vraag 5.4 de waarde voor  $K_p^\ominus$  (600 K) niet hebt kunnen berekenen, gebruik dan hier  $K_p^\ominus$  (600 K) = 350.0) 8.0 pt

NO<sub>2</sub> gas wordt in een reactievat gebracht met een vast volume. Het reactievat wordt op een constante temperatuur van 600 K gehouden en er wordt gewacht tot evenwicht is bereikt. Van de reactant is 20 procent omgezet tot NO en O<sub>2</sub>. Alle gassen kunnen worden beschouwd als ideale gassen.

**5.7** **Bereken** de totale druk van dit evenwichtsmengsel. (Als je bij vraag 5.4 de waarde voor  $K_p^\ominus$  (600 K) niet hebt kunnen berekenen, gebruik dan hier  $K_p^\ominus$  (600 K) = 350.0) 4.0 pt

## Deel B

De uitstoot door de industrie is de belangrijkste bron van  $\text{NO}_x$ . Eén van de manieren om de uitstoot van  $\text{NO}_x$  terug te dringen, is de oxidatie van  $\text{NO}$  tot  $\text{NO}_2$  en die te laten volgen door de absorptie van het gevormde  $\text{NO}_2$  door absorptiemiddelen. Echter, vanwege de lage concentratie van  $\text{NO}$  in de uitgestoten gassen, verloopt spontane oxidatie in de atmosfeer te langzaam om aan de eisen die de industrie wil behalen, te voldoen. In het algemeen worden vaste katalysatoren gebruikt om de gewenste reactie te versnellen. De oxidatie van  $\text{NO}$  verloopt aan het oppervlak van een specifieke katalysator (**CatX**) via het volgende mechanisme (een adsorptieplaats (Engels: adsorption site) wordt weergegeven met Site):



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



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



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



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

Neem aan dat de adsorptie van  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  en  $\text{O}$  (uit de dissociatie van  $\text{O}_2$ ) niet verder kan gaan dan de bezetting als een monolaag en dat deze deeltjes geadsorbeerd worden door dezelfde soort adsorptieplaatsen aan het oppervlak. De fractionele bezetting door deze deeltjes ( $\theta$ , gedefinieerd als de verhouding tussen het aantal adsorptieplaatsen dat bezet is en het totale aantal adsorptieplaatsen) worden respectievelijk weergegeven als  $\theta_{\text{NO}}$ ,  $\theta_{\text{NO}_2}$  en  $\theta_{\text{O}}$ . Dus, de fractie niet-bezette adsorptiesites ( $\theta_v$ ) is  $\theta_v = 1 - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2} - \theta_{\text{O}}$ . Neem aan dat alle adsorptieprocessen en desorptieprocessen veel sneller verlopen dan reactie (S3).



**5.8** Leid de uitdrukking af voor  $\theta_V$  als een functie van  $[\text{NO}]$ ,  $[\text{O}_2]$ ,  $[\text{NO}_2]$  en van de reactiesnelheidsconstanten die behoren bij de reacties (S1)–(S4). 6.0 pt

**5.9** Kies de juiste uitdrukking voor de reactiesnelheid van  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$  bij het begin van de reactie. Neem aan dat de concentratie en de adsorptie van  $\text{NO}_2$  verwaarloosd mogen worden. 4.0 pt

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

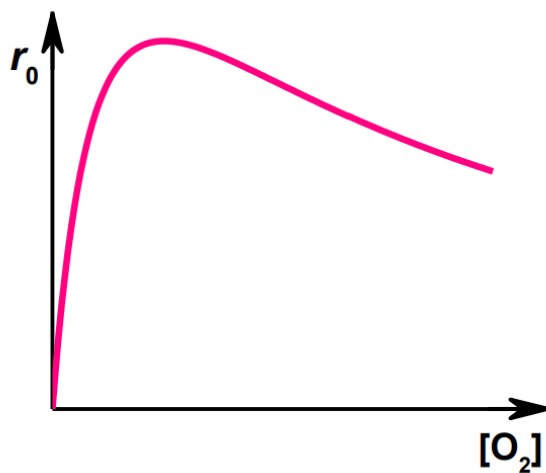
Met sommige katalysatoren verloopt de reactie aan het oppervlak via een alternatieve route in plaats van reactie (S3):



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

Deze stap is ook de snelheidsbepalende stap van de totale reactie.

Een bepaalde katalysator (**CatY**) wordt gebruikt om de reactie  $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$  te versnellen. Als de temperatuur en de  $\text{NO}$  concentratie constant worden gehouden, hangt de initiële reactiesnelheid als volgt af van de concentratie van  $\text{O}_2$  :



5.10 Kies een mechanisme dat in overeenstemming is met deze kromme.

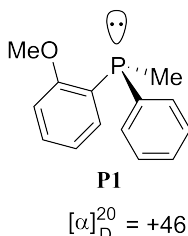
6.0 pt

- (A) S3
- (B) S5
- (C) kan niet worden bepaald

## Fosfines inschakelen

7% van het totaal								
Vraag	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Totaal
Punten	3	6	8	5	6	3	5	36
Score								

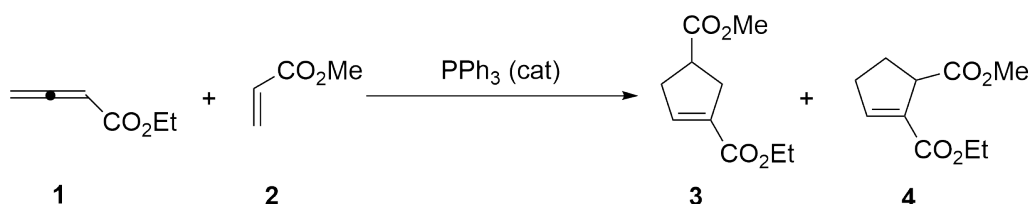
**Fosfines** zijn de fosforanalogen van amines. Ze hebben een vrij elektronenpaar op het fosforatoom. Ze kunnen daarom reageren als lewisbase of als nucleofiel. Maar in tegenstelling tot tertiaire amines, kunnen chirale fosfines zoals **P1** met drie verschillende substituenten geïsoleerd worden als afzonderlijke enantiomeren. Chirale fosfines worden vaak gebruikt als chirale liganden in overgangsmetaalkatalyse.



**6.1** Geef de absolute configuratie van **P1**. Maak hierbij gebruik van *R/S* aanduiding. 3.0 pt

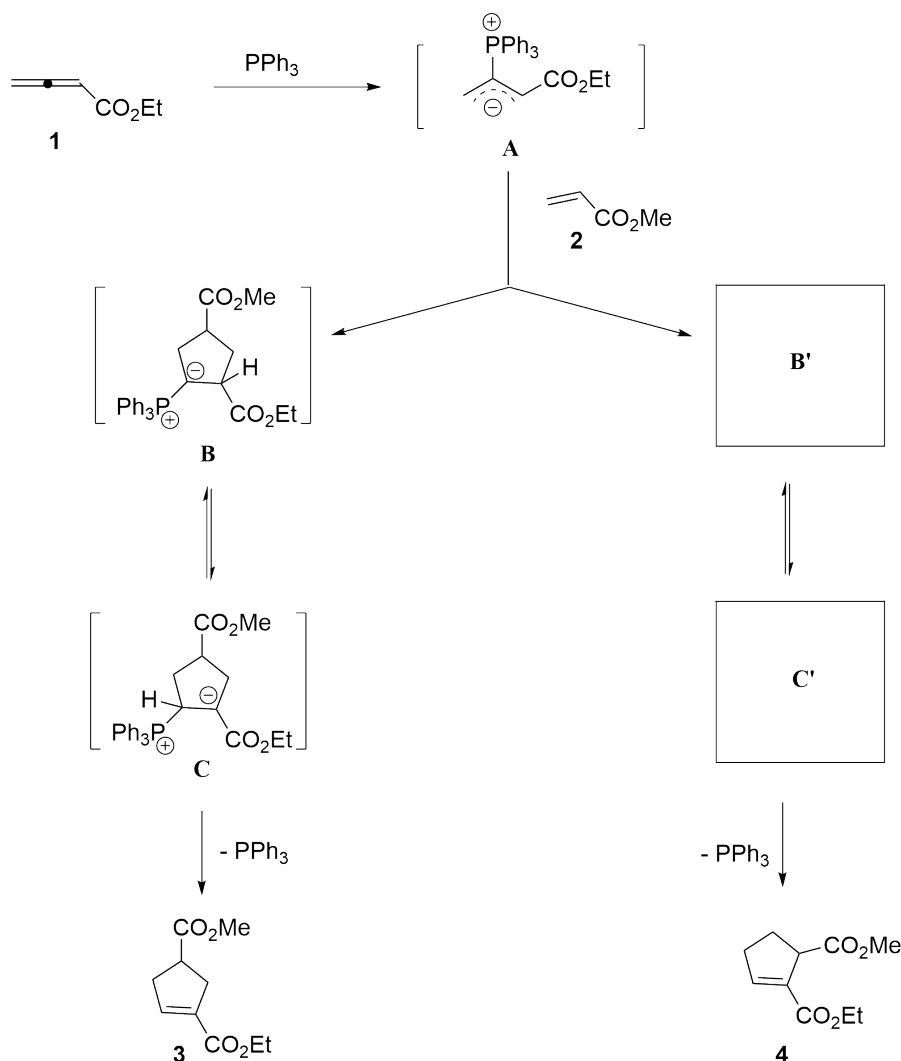
In de afgelopen twee decennia is organokatalyse snel gegroeid en is een groot aantal nucleofiele fosfine-gekatalyseerde reacties ontwikkeld. De bekendste fosfine-gekatalyseerde reactie daarbij is de Lu (3+2) cycloadditiereactie, die door de Chinese wetenschapper Xiyan Lu als eerste ontwikkeld werd. Zo reageren bijvoorbeeld ethylallenoaat **1** en methylacrylaat **2** gemakkelijk tot de twee cyclopenteenderivaten **3** (hoofdproduct) en **4** (bijproduct) in een reactie die gekatalyseerd wordt door trifenylfosfine.

Lu (3+2) cycloadditie:



In een algemeen geaccepteerd mechanisme is de Lu (3+2) reactie een *formele* cycloadditiereactie. Als eerste ondergaat de katalysator trifenyylfosfine een nucleofiele additie aan ethylallenoaat **1** om een zwit-terionisch intermediair **A** te vormen, dat vervolgens cycliseert met methylacrylaat **2** via twee routes. In de route die naar verbinding **3** leidt, wordt een *in situ* gevormd fosfor-ylide intermediair **B** omkeerbaar omgezet tot intermediair **C** via een protonoverdracht; **C** ondergaat een eliminatie die hoofdproduct **3** oplevert en die de fosfinekatalysator regeneereert. In de route die naar verbinding **4** leidt, wordt een fosfor-ylide intermediair **B'** gevormd, dat ook omkeerbaar wordt omgezet tot intermediair **C'** via een protonoverdracht; **C'** ondergaat een eliminatie die bijproduct **4** oplevert en die de fosfinekatalysator re-geneereert.

## Mechanisme:





# Theory



NLD-1 T-6 Q-3

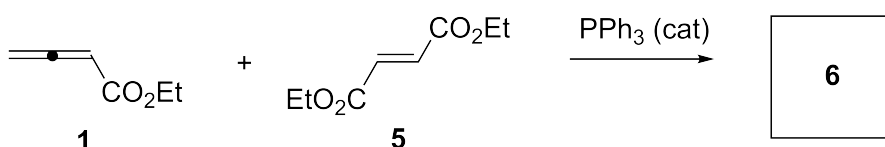
# Q6-3

nederlands (Netherlands)

**6.2** Teken de structuurformules van de twee **belangrijkste** grensstructuren die bijdragen aan de gegeven resonantiehybride **A** (laat de bijdrage van de estergroep buiten beschouwing, en houd geen rekening met stereochemie). 6.0 pt

**6.3** Teken de structuurformules van de intermediaren **B'** en **C'** (houd geen rekening met stereochemie). 8.0 pt

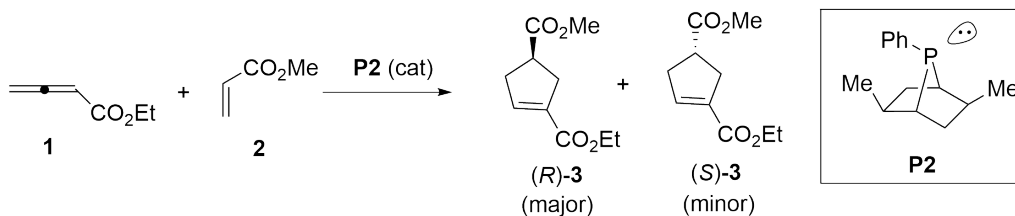
Onder vergelijkbare omstandigheden produceren ethylallenoaat **1** en diethylfumaraat **5** het bijbehorende cycloadditieproduct **6**.



**6.4** Teken de structuurformule van verbinding **6** (houd geen rekening met stereochemie). 5.0 pt

Asymmetrische Lu (3+2) cycloadditiereactie kan gemakkelijk worden gerealiseerd door chirale fosfinekatalysatoren te gebruiken. Bijvoorbeeld, gekatalyseerd door een chiraal bicyclisch fosfine **P2**, leverden ethylallenoaat **1** en methylacrylaat **2** een enantio-verrijkt cycloadditieproduct **3** op met 80% ee (*enantiomeric excess* = enantiomere overmaat).

Asymmetrische Lu (3+2) cycloadditie:



Vergelijking voor de berekening van ee:

$$ee = \frac{n_{\text{meest}} - n_{\text{minst}}}{n_{\text{meest}} + n_{\text{minst}}} \times 100\%$$

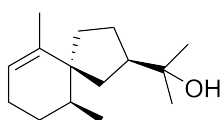
$n_{\text{meest}}$  = de hoeveelheid meest voorkomende enantiomeer

$n_{\text{minst}}$  = de hoeveelheid minst voorkomende enantiomeer

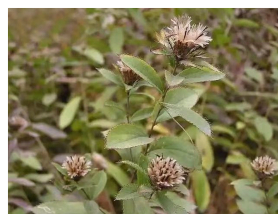
<b>6.5</b>	<b>Geef</b> de chirale centra in het chirale fosfine <b>P2 aan</b> met een sterretje. (NB: elk verkeerd sterretje levert puntenaftrek op, tot 0 punten)	6.0 pt
------------	---	--------

<b>6.6</b>	<b>Geef</b> de verhouding $n_{\text{meest}}/n_{\text{minst}}$ van product <b>3</b> .	3.0 pt
------------	--	--------

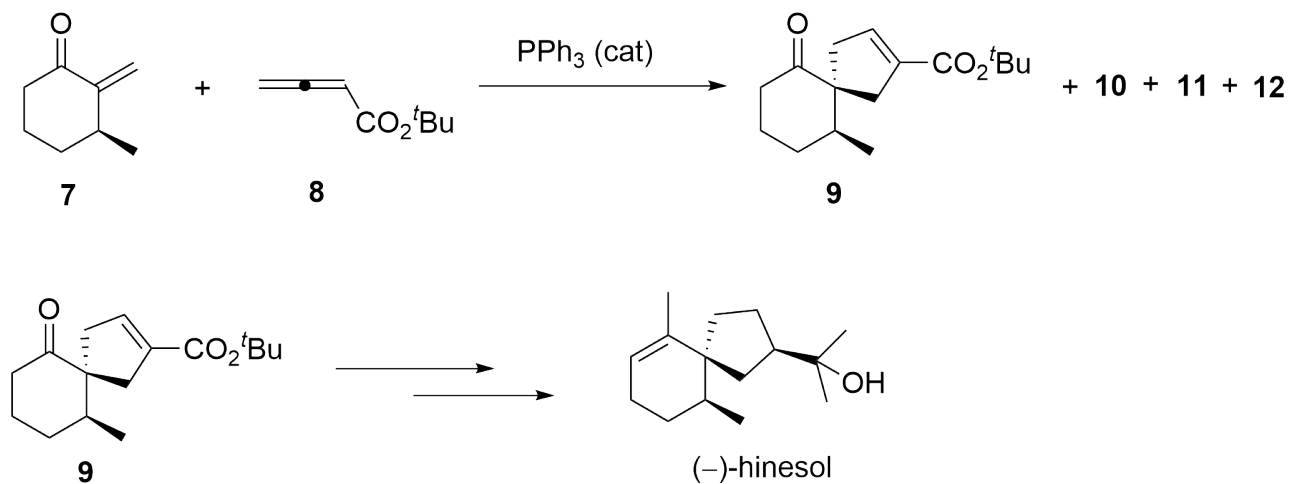
De Lu (3+2) cycloadditiereactie is een veelzijdig hulpmiddel in organische syntheses. Het werd bijvoorbeeld gebruikt om succesvol (-)-hinesol te synthetiseren, een belangrijk bestanddeel van het Chinese geneeskrachtige kruid Chang Zhu (*Atractylodes lancea* var *Chinensis*). Gekatalyseerd door  $\text{PPh}_3$  cycliseert een chiraal cyclohexanon **7** met *tert*-butylallenoaat **8**. Deze reactie levert als hoofdproduct **9** op en als drie bijproducten **10**, **11** en **12**. De bijproducten **10–12** zijn allemaal isomeren van **9**. Verbinding **9** kan gemakkelijk worden omgezet tot (-)-hinesol via een meerstaps-proces.



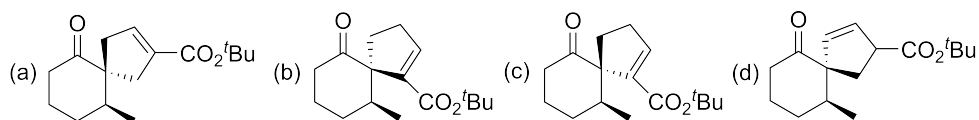
(-)-hinesol



Chang Zhu



6.7 Kies uit de volgende verbindingen, welke verbinding niet behoort tot de bijproducten 10–12. 5.0 pt



## Organische moleculen van het leven

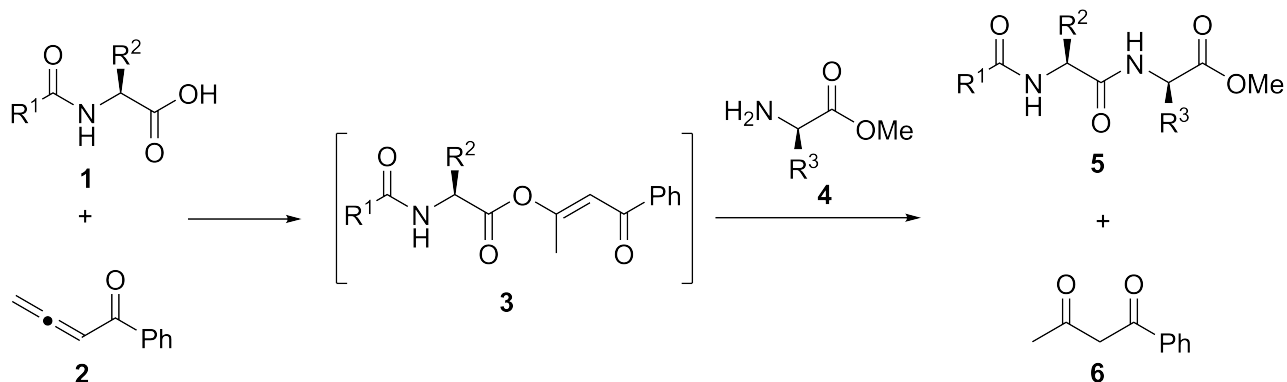
9% van het totaal				
Vraag	7.1	7.2	7.3	Totaal
Punten	12	8	12	<b>32</b>
Score				

De synthese van complexe peptiden en eiwitten is hele uitdaging. Op 17 september 1965 hebben Chinese wetenschappers voor de eerste keer kristallijn runder-insuline kunstmatig gesynthetiseerd. Dit was een cruciale stap op de weg naar de verkenning van het geheim van het leven en luidde het tijdperk in van de eiwitsynthese.

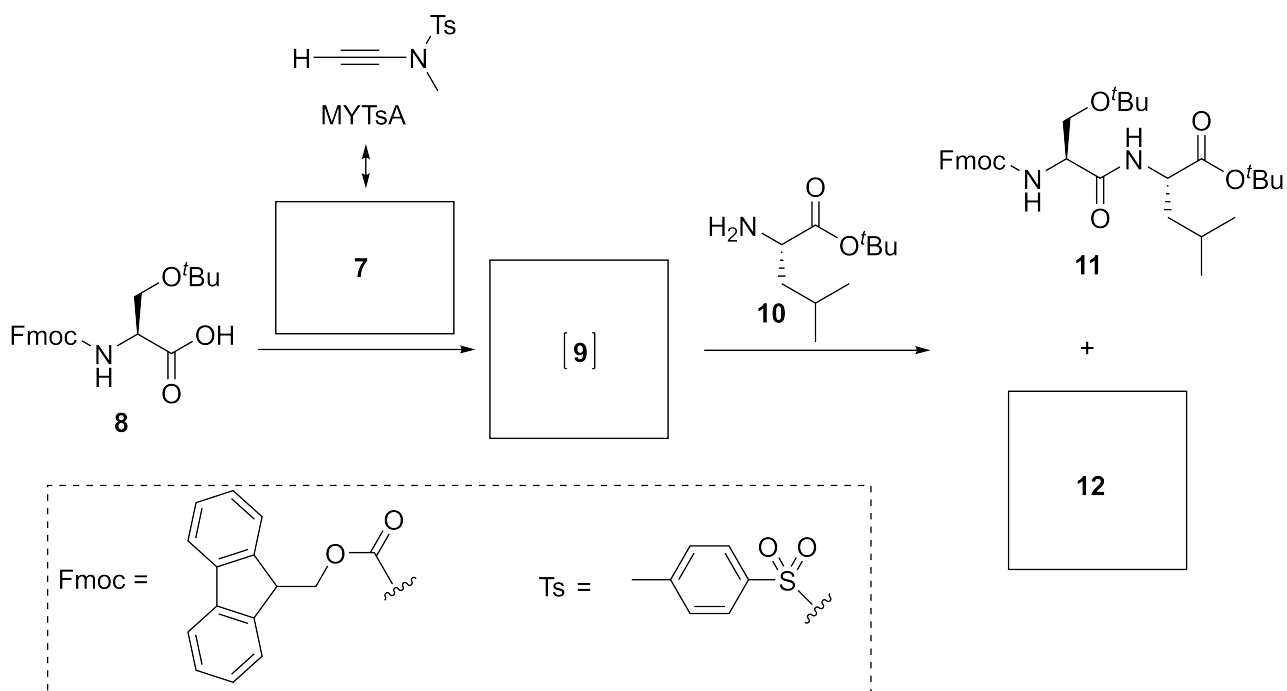


Postzegel uitgebracht op de 50<sup>ste</sup> verjaardag (2015) van de eerste synthese van kristallijn runder-insuline

De koppeling van carbonzurgroepen met aminegroepen, waarbij een amidebinding wordt gevormd, is de meest elementaire reactie bij de synthese van peptiden en eiwitten. Alleenon **2** kan het carbonzuur **1** onder milde reactiecondities activeren waarbij het intermediair **3** wordt gevormd. Intermediair **3** reageert dan met amine **4** tot amide **5** in een hoge opbrengst wordt verkregen, met als bijproduct **6**.



Evenzo kan *N*-ethynyl-*N*-methyl-*p*-tolueensulfonamide (MYTsA), met zijn belangrijkste grensstructuur **7** (de invloed van de Ts groep wordt buiten beschouwing gelaten), carbonzuren activeren op dezelfde manier als alleenon **2**.



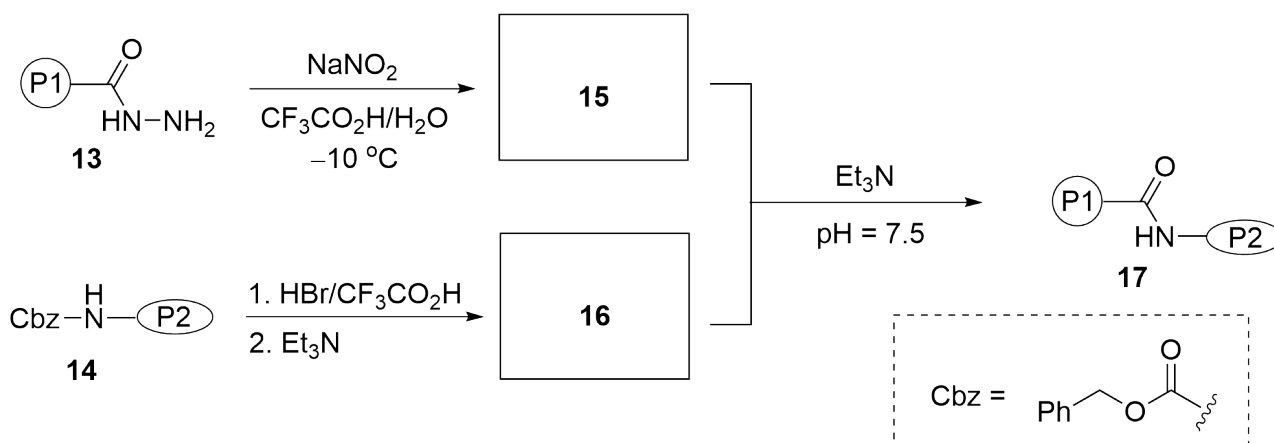
**7.1** **Teken** de structuurformules van **7**, intermediair **9** en verbinding **12**.  
Laat de stereochemie van eventuele stereochemische centra zien.

12.0 pt

Bij het langer worden van de peptideketen, wordt de vorming van nieuwe amidebindingen moeilijker en zijn conventionele condensatiereacties niet meer mogelijk in de synthese van eiwitten. Tijdens de eerste synthese van kristallijn runder-insuline werd een methode ontwikkeld op basis van de reactiviteit van



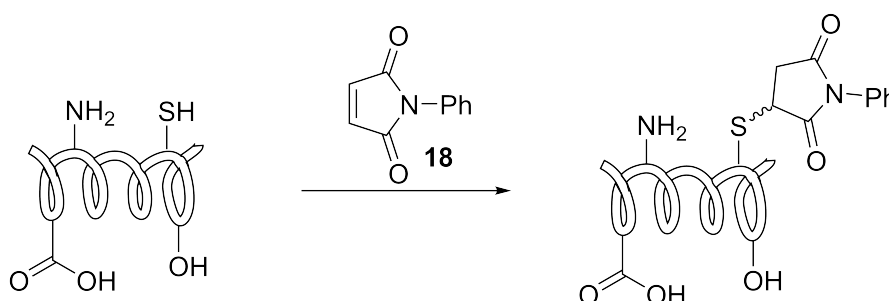
acylhydrazine **13** om een moeilijke amidekoppeling tussen twee peptiden te verkrijgen. Zoals weergegeven in het volgende schema, reageert verbinding **15** relatief eenvoudig met **16** in de aanwezigheid van triethylamine.



**7.2** Teken de structuurformules van de verbindingen **15** en **16**.

8.0 pt

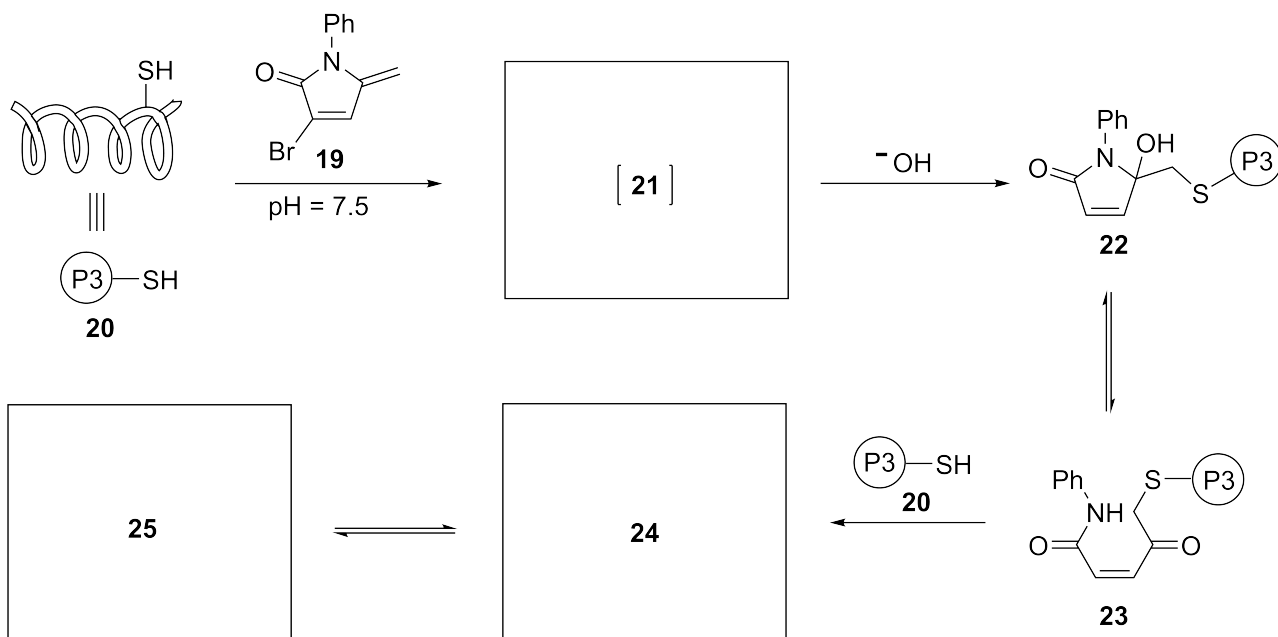
In aanvulling op de *de novo* synthese kunnen wetenschappers bestaande eiwitten aanpassen. Hoewel er meerdere reactieve posities aanwezig zijn op het oppervlak van eiwitten, zoals amine-, thiol- en carboxylgroepen, vormen de meest nucleofiele thiolgroepen de voorkeurspositie wanneer een eiwit wordt behandeld met een elektrofiel reagens zoals *N*-fenylmaleimide **18**. De reactie die plaatsvindt, is een Michael-additie.



Men veronderstelt dat onder milde basische omstandigheden (pH=7.5) verbinding **19** reageert met de thiolgroep van eiwit **20** waarbij het neutrale intermediair **21** wordt gevormd. Intermediair **21** wordt aangevallen door hydroxide onder vorming van verbinding **22**. Verbinding **22** is in evenwicht met de niet-cyclische verbinding **23** die verder kan reageren met een ander eiwit **20**. Het hoofdproduct van deze reactie kan voorkomen in de niet-cyclische vorm **24** of in de cyclische vorm **25** op een zelfde manier als



in het evenwicht van **22** en **23**.

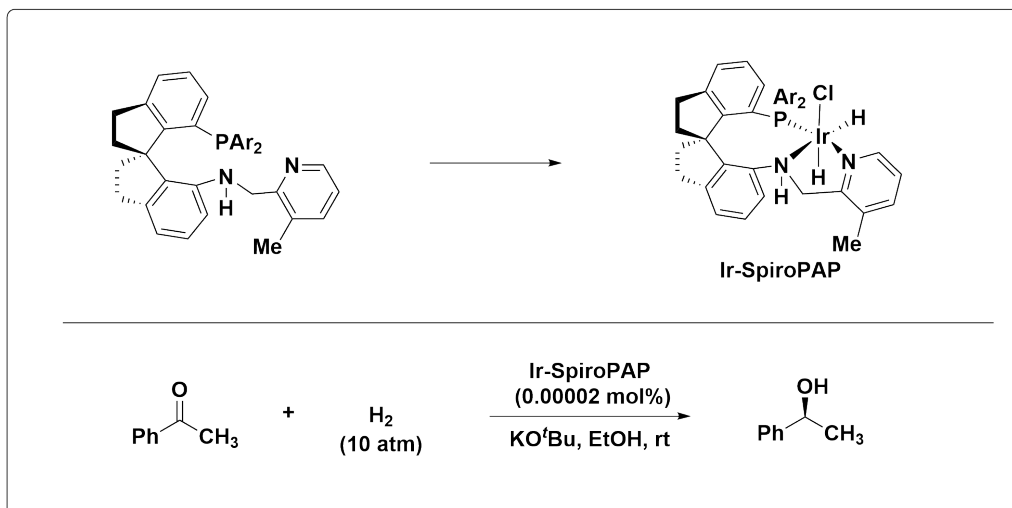


**7.3** **Teken** de structuurformules van het intermediair **21**, verbindingen **24** en **25**. 12.0 pt  
Houd geen rekening met stereochemie.

## Een indrukwekkende chirale spirokatalysator

10% van het totaal									
Vraag	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Totaal
Punten	16	2	2	2	2	8	2	2	36
Score									

Chirale verbindingen zijn belangrijk voor de menselijke gezondheid. Zo bestaat bijvoorbeeld meer dan 50% van de klinisch gebruikte medicijnen uit enantiomeren van chirale moleculen. Het is is echter een grote uitdaging chirale moleculen te synthetiseren. Professor Qilin Zhou's team aan de Universiteit van Nankai in China heeft een reeks chirale spirokatalysatoren ontwikkeld met hoge activiteit, waarmee de efficiëntie van asymmetrische synthese tot nieuwe hoogten is getild, en die breed wordt gebruikt in de farmaceutische industrie. Deze katalysoren kunnen tot wel 99.9% ee realiseren en gebruikt worden bij 0.00002 mol % belading. Het onderzoek won de eerste prijs van de 2019 Nationale Natuurwetenschapsprijs van China.



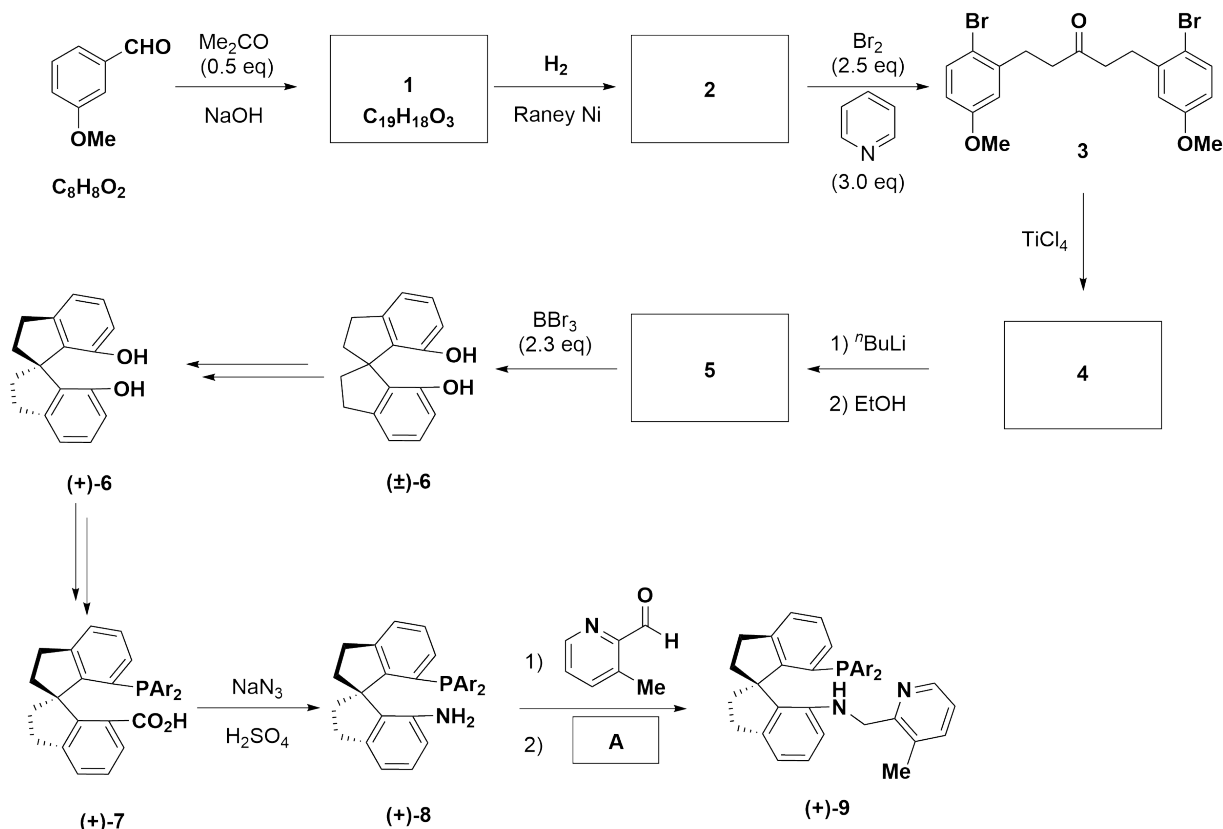
Opmerking:

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

Deel A

De synthetische route voor het chirale ligand SpiroPAP is gegeven in het volgende schema.



**Opmerking:**

eq = equivalent

Ar = 3, 5-(<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>

**8.1** Teken de structuurformules van **1**, **2**, **4**, **5**. (Houd geen rekening met stereochemie.) 16.0 pt

**8.2** Welk reagens **A**, van de volgende reagentia, kan **NIET** gebruikt worden voor de omzetting van **8** tot **9**? 2.0 pt

- (a) NaBH(OAc)<sub>3</sub>
- (b) NaBH<sub>3</sub>CN
- (c) NH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>, NaOH
- (d) NaBH<sub>4</sub>

De racemische spiroverbinding **6** reageert met (-)-menthylchloroformiaat (**10**) tot verbindingen **11a** en **11b**, die gescheiden kunnen worden door middel van kolomchromatografie, gevolgd door hydrazinolyse om optisch zuiver (+)-**6** en optisch zuiver (-)-**6** te verkrijgen.

# Theory

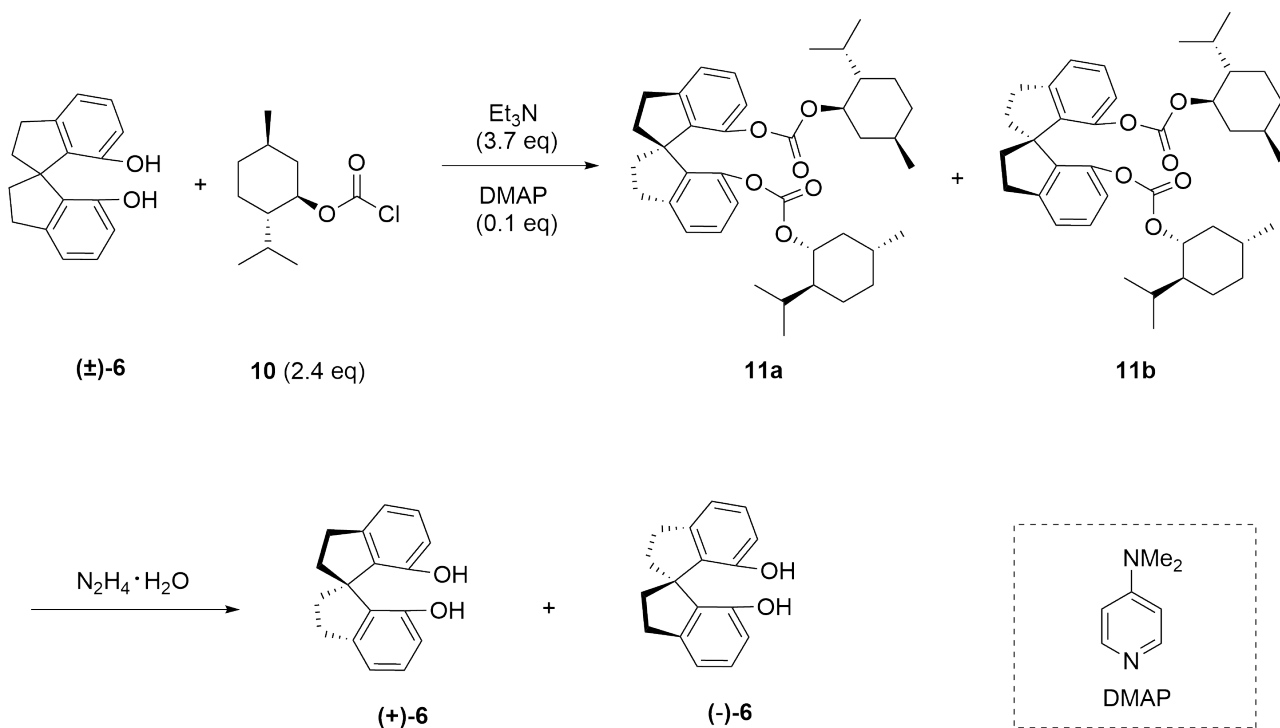


54<sup>th</sup> IChO 2022  
International Chemistry Olympiad  
TAIPEI, CHINA

NLD-1 T-8 Q-3

# Q8-3

nederlands (Netherlands)



**Opmerking:**

eq = equivalent

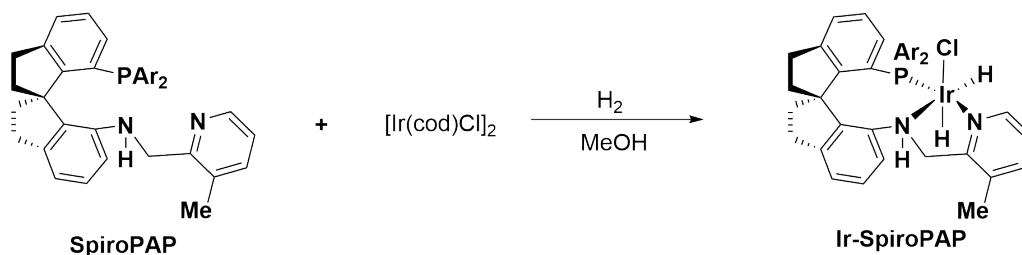
**8.3** Kies de juiste uitspraak.

2.0 pt

- (a) Verbindingen **11a** en **11b** vormen een paar enantiomeren.
- (b) Verbindingen **11a** en **11b** vormen een paar diastereomeren.
- (c) Verbindingen **11a** en **11b** vormen een paar *cis-trans*-isomeren.
- (d) Verbindingen **11a** en **11b** vormen een paar conformatie-isomeren.

## Deel B

Ir-SpiroPAP werd bereid door reactie van SpiroPAP met  $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$  (cod is cycloöcta-1,5-dieen) in MeOH onder waterstof, zoals hieronder getoond.



## Opmerking:

Ar = 3, 5-(<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>

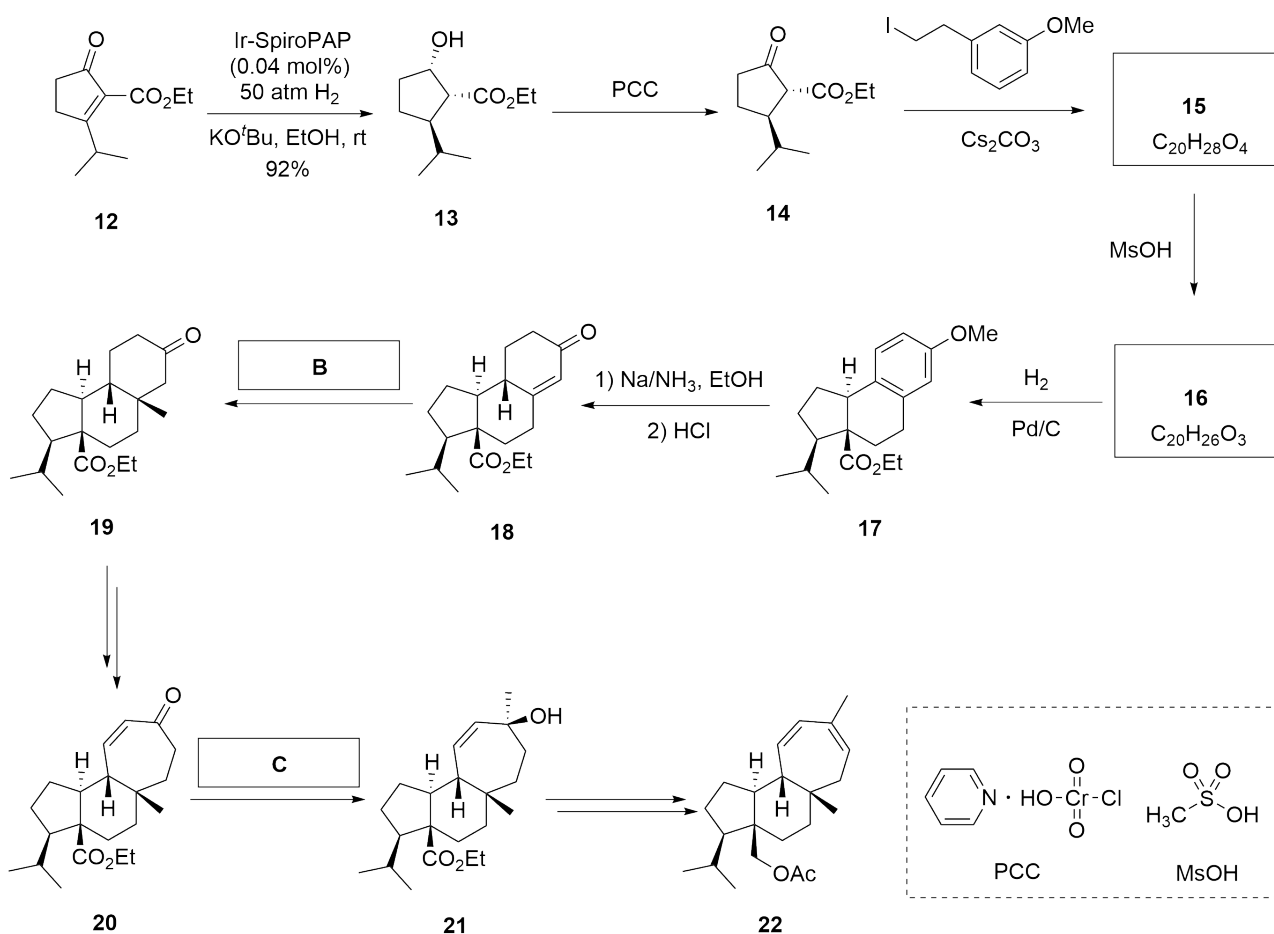
**8.4** Geef het oxidatiegetal van Ir in de katalysator Ir-SpiroPAP.

2.0 pt

**8.5** Geef het aantal valentie-elektronen in de *d* orbitalen van Ir in de katalysator Ir-SpiroPAP.

2.0 pt

De chirale spirokatalysator Ir-SpiroPAP werd gebruikt voor de asymmetrische totaalsynthese van een Mulinaan-type diterpeen **22**, zoals hieronder gegeven.



**8.6** Teken de structuurformules van **15** en **16**, inclusief de toepasselijke stereochemie.

8.0 pt

## Theory



54<sup>th</sup> IChO 2022  
International Chemistry Olympiad  
TAIPEI, CHINA

NLD-1 T-8 Q-5

# Q8-5

nederlands (Netherlands)

**8.7** Kies de beste optie voor **B** uit de onderstaande reagentia. 2.0 pt

- (a) MeLi/CeCl<sub>3</sub>
- (b) MeLi/CuI
- (c) MePh<sub>3</sub>P<sup>+</sup>I<sup>-</sup>, <sup>n</sup>BuLi
- (d) Me<sub>3</sub>S<sup>+</sup>I<sup>-</sup>, NaH

**8.8** Kies de beste optie voor **C** uit de onderstaande reagentia. 2.0 pt

- (a) MeLi/CeCl<sub>3</sub>
- (b) MeLi/CuI
- (c) MePh<sub>3</sub>P<sup>+</sup>I<sup>-</sup>, <sup>n</sup>BuLi
- (d) Me<sub>3</sub>S<sup>+</sup>I<sup>-</sup>, NaH

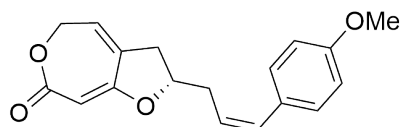
## Totaalsynthese van capitulacton

9% van het totaal					
Vraag	9.1	9.2	9.3	9.4	Totaal
Punten	24	2	16	2	<b>44</b>
Score					

De plant *Curculigo capitulata* groeit in het zuiden van China en wordt al lang gebruikt in de traditionele Chinese kruidengeneeskunde voor de behandeling van vele ziektes. Capitulacton (**1**) werd geïsoleerd uit de wortels van *Curculigo capitulata*. De structuur en de absolute configuratie werden onomstotelijk vastgesteld door een combinatie van spectroscopische gegevens en totaalsynthese.

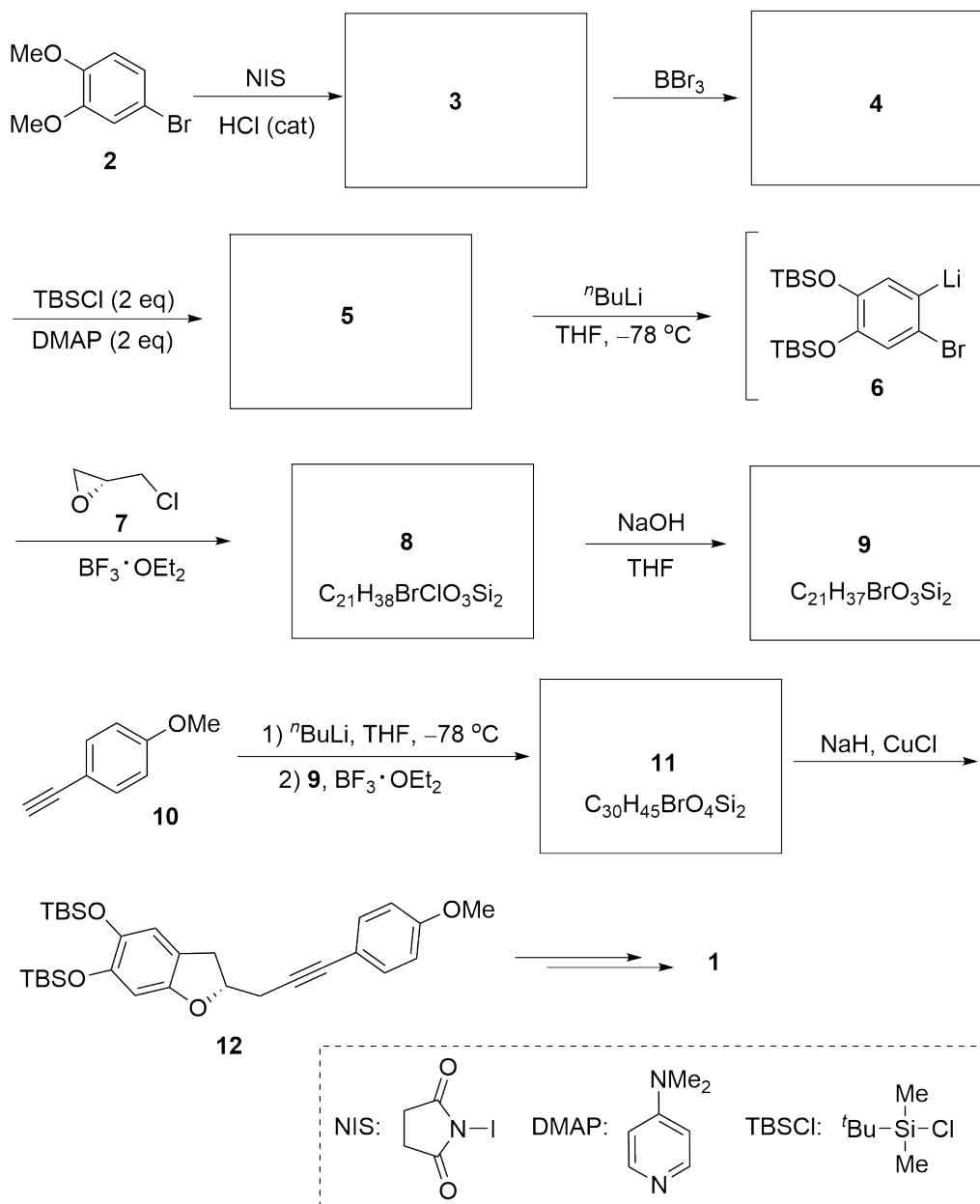


*Curculigo capitulata*



Capitulactone (**1**)

De totaalsynthese van **1** begon met de jodering van commercieel verkrijgbaar 4-broomveratrol **2** via een belangrijk tussenproduct **12**, zoals is weergegeven in het onderstaande schema.



Opmerking:

cat = katalysator

eq = equivalent

9.1 **Teken** de structuurformules van de verbindingen **3-5**, **8**, **9** en **11** en laat hierbij de stereochemie van eventuele stereochemische centra duidelijk uitkomen. 24.0 pt

# Theory

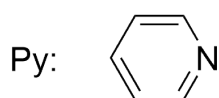
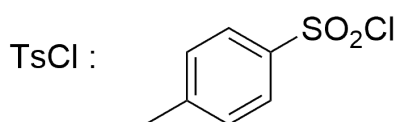
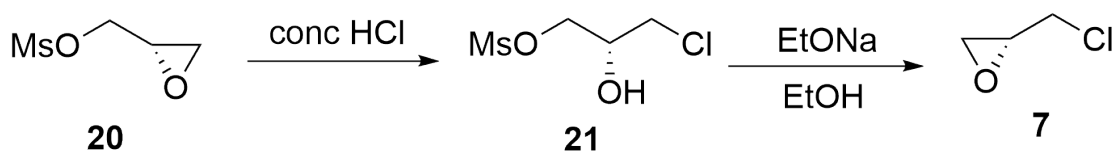
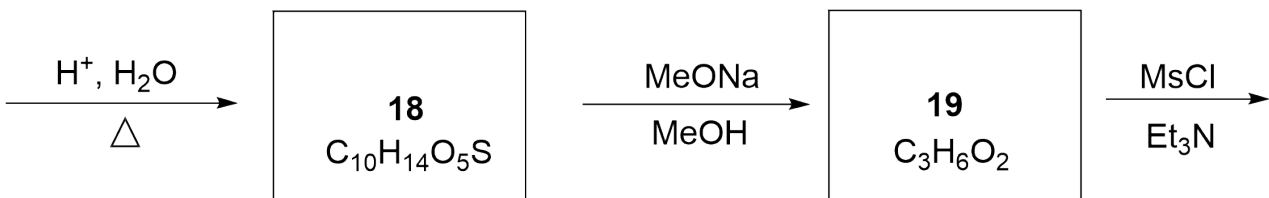
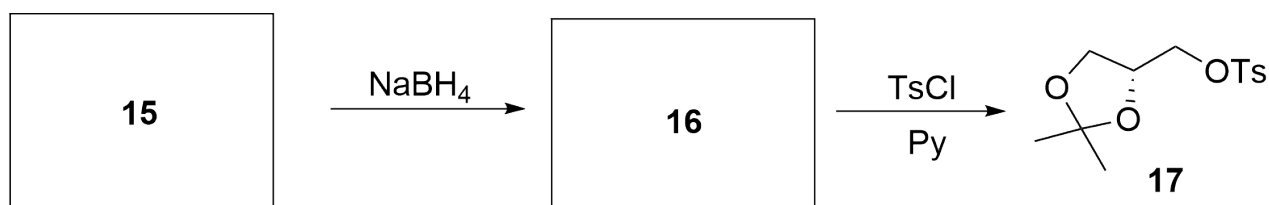
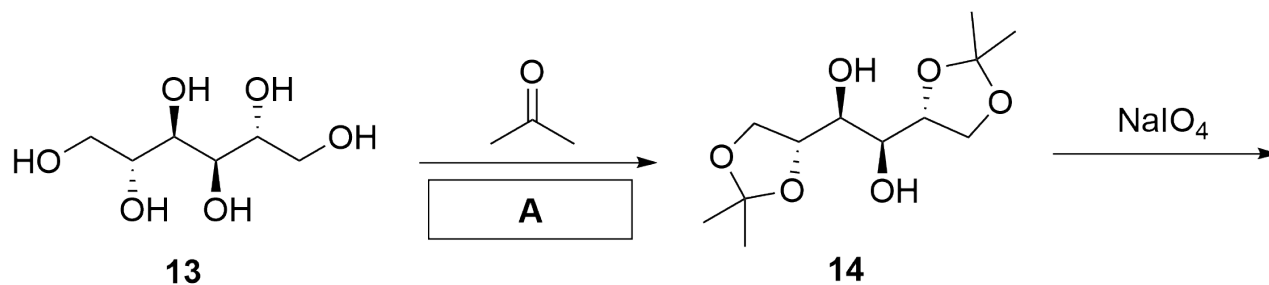


NLD-1 T-9 Q-3

# Q9-3

nederlands (Netherlands)

(*R*)-Epichlorohydrin (**7**) werd bereid uit (+)-mannitol (**13**) via de onderstaande route.



Opmerking:

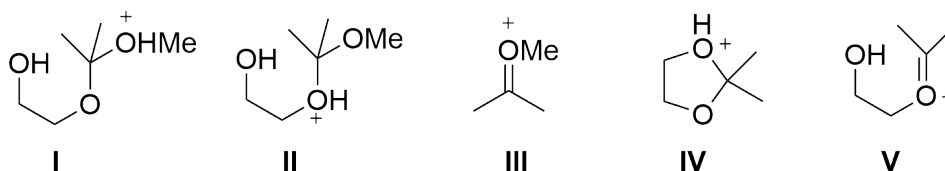
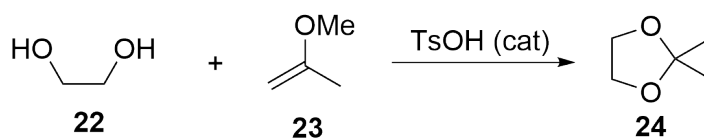
eq = equivalent

conc = geconcentreerd

- 9.2** Kies de beste optie voor **A** uit de onderstaande condities. 2.0 pt
- (a) Pyridine  
(b) 5% KOH/H<sub>2</sub>O  
(c) 1% HCl/H<sub>2</sub>O  
(d) Watervrij ZnCl<sub>2</sub>

- 9.3** Teken de structuurformules van de intermediairen **15**, **16**, **18** en **19** en laat hierbij de stereochemie van eventuele stereochemische centra duidelijk uitkomen. 16.0 pt

Het diketaal **14** kan ook bereid worden door (+)-mannitol (**13**) met 2-methoxypropeen (**23**) te behandelen in aanwezigheid van een katalytische hoeveelheid tolueensulfonzuur (TsOH) in watervrije toluen. De modelreactie van zo'n omzetting is hieronder weergegeven.



- 9.4** Het voorgestelde mechanisme voor deze reactie bevat tussenproducten (**I-V**), zoals hierboven te zien is. Kies de juiste volgorde waarin de tussenproducten gevormd worden gedurende de reactie. 2.0 pt
- (a) **I, II, III, IV, V**  
(b) **III, II, I, V, IV**  
(c) **III, I, II, IV, V**  
(d) **III, I, II, V, IV**