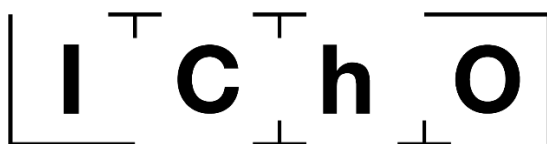


THEORETISCHE PRÜFUNG



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

Making science together!

2019-07-26



 Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE	MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE	MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION
---	---	--

Allgemeine Hinweise

- Die theoretische Prüfung umfasst 61 Seiten.
- Sie können mit der Arbeit beginnen, sobald das „Start“-Zeichen gegeben wird.
- Sie haben dann 5 Stunden Zeit für die Prüfung.
- Schreiben Sie alle Resultate und Antworten leserlich mit Kugelschreiber in die dafür vorgesehenen Antwortkästchen. Antworten außerhalb der Antwortkästchen werden nicht bewertet.
- Wenn Sie Konzeptpapier benötigen, verwenden Sie die Rückseiten der Aufgabenblätter. Bedenken Sie, dass nichts außerhalb der Antwortkästchen bewertet wird.
- Verwenden Sie lediglich den Stift und den Taschenrechner, welche Ihnen zu Verfügung gestellt wurden.
- Die offizielle englische Version der Prüfung kann – allein zur Klärung von Unklarheiten – angefragt werden.
- Falls Sie während der Prüfung den Saal verlassen müssen (um etwas zu essen oder zu trinken bzw. die Toilette aufzusuchen), halten Sie die entsprechende Karte hoch. Eine Prüfungsaufsicht wird Sie dann begleiten.
- Für Multiple-Choice-Fragen: Falls Sie Ihre Antwort ändern möchten, malen Sie das Antwortkästchen vollständig aus und zeichnen Sie ein neues leeres Kästchen daneben.
- Die Prüfungsaufsicht wird 30 Minuten vor dem „Stopp“-Zeichen eine Warnung geben.
- Unmittelbar nach dem „Stopp“-Signal müssen Sie Ihre Arbeit beenden, spätestens aber nach einer halben Minute, ansonsten wird Ihre theoretische Prüfung mit 0 Punkten bewertet.
- Geben Sie das Prüfungsheft nach dem „Stopp“-Signal in Ihren Umschlag zurück und warten Sie an Ihrem Platz. Eine Prüfungsaufsicht wird den Umschlag für Sie verschließen und einsammeln.

Viel Erfolg!

Inhaltsverzeichnis

Diese theoretische Prüfung umfasst 9 unabhängige Aufgaben. Deren relative Gewichtung ist in Klammern angegeben.

Aufgabe T1: Unendlicher tiefer Kasten und Butadien	(6%)	p. 8
Aufgabe T2: Wasserstoffgewinnung durch Wasserspaltung	(7%)	p. 13
Aufgabe T3: Zum Silberchlorid	(5%)	p. 19
Aufgabe T4: Vom Schwarzpulver zur Entdeckung des Iods	(7%)	p. 24
Aufgabe T5: Azobenzen – β -Cyclodextrin – Komplexe zur Bildung von Nanomaschinen	(8%)	p. 30
Aufgabe T6: Charakterisierung eines Block-Copolymers	(8%)	p. 39
Aufgabe T7: Ringrotation in einem [2]Catenan	(6%)	p. 47
Aufgabe T8: Identifikation und Synthese von Inositolen	(6%)	p. 52
Aufgabe T9: Synthese von Levobupivacain	(7%)	p. 57

Physikalische Konstanten und Gleichungen

In diesen Aufgaben wird angenommen, dass die Aktivitäten aller Spezies in wässriger Lösung gut durch ihre jeweilige Konzentration in mol L^{-1} angenähert werden können. Zur weiteren Vereinfachung von Formeln wird die Standardkonzentration $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ weggelassen.

Avogadrokonstante:

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

Universelle Gaskonstante:

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Standarddruck:

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

Atmosphärendruck:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Nullpunkt der Celsius-Skala:

$$273.15 \text{ K}$$

Faradaykonstante:

$$F = 9.649 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Watt:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

Kilowattstunde:

$$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Plancksches Wirkungsquantum:

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

Vakuumlichtgeschwindigkeit:

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

Elementarladung:

$$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Elektrische Leistung:

$$P = \Delta E \times I$$

Wirkungsgrad:

$$\eta = P_{\text{erhalten}} / P_{\text{eingesetzt}}$$

Planck-Beziehung:

$$E = hc / \lambda$$

Idealgasgleichung:

$$pV = nRT$$

Gibbs Energie:

$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{Zelle}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Reaktionsquotient Q einer Reaktion

$a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} \rightleftharpoons c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$:

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

Henderson - Hasselbalch - Gleichung:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Nernst - Gleichung:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

wobei Q der Reaktionsquotient der Reduktionshalbgleichung ist

$$\text{bei } T = 298 \text{ K, } \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$$

Lambert - Beer - Gesetz:

$$A = \epsilon l c$$

Integrale Geschwindigkeitsgesetze

- nullte Ordnung:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- erste Ordnung:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

- zweite Ordnung:

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

Halbwertszeit bei erster Ordnung:

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

Zahlenmittel der Molmasse M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Gewichtsmittel der Molmasse M_w :

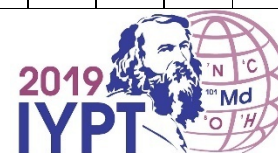
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

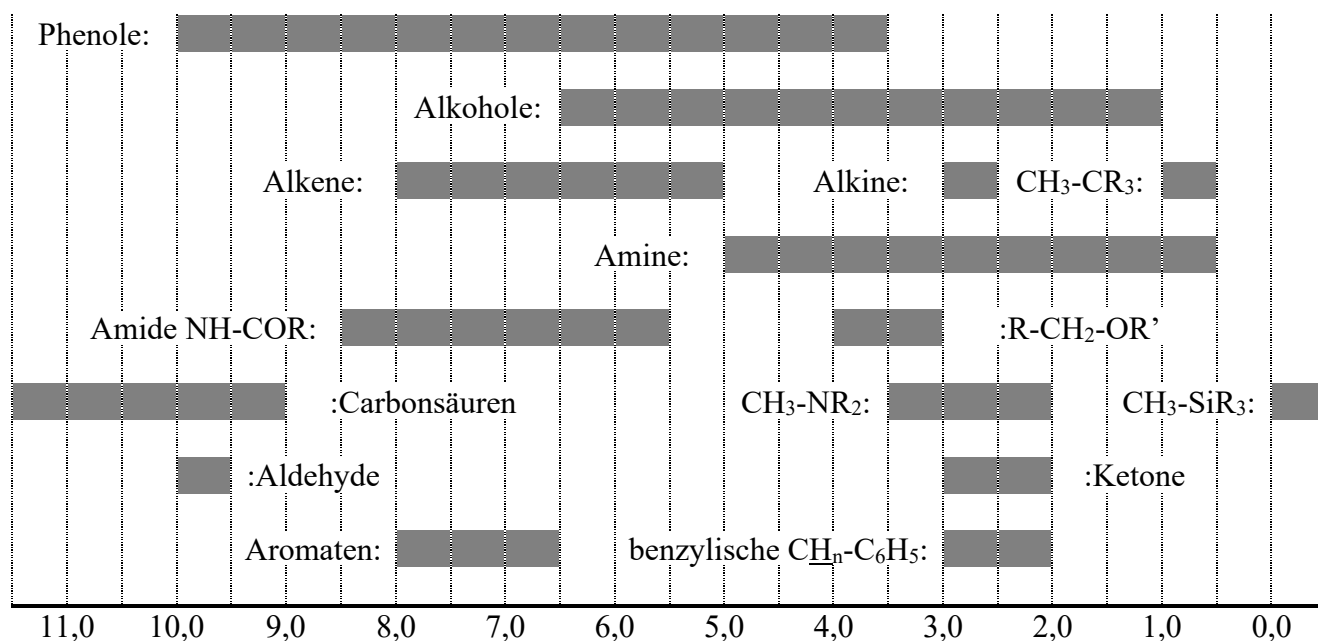
Polydispersitätsindex I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Periodensystem der Elemente

1																18																			
1 H 1,008		2														13		14		15		16		17		2 He 4,003									
3 Li 6,94		4 Be 9,01														5 B 10,81		6 C 12,01		7 N 14,01		8 O 16,00		9 F 19,00		10 Ne 20,18									
11 Na 22,99		12 Mg 24,31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al 26,98		14 Si 28,09		15 P 30,97		16 S 32,06		17 Cl 35,45		18 Ar 39,95	
19 K 39,10		20 Ca 40,08		21 Sc 44,96		22 Ti 47,87		23 V 50,94		24 Cr 52,00		25 Mn 54,94		26 Fe 55,85		27 Co 58,93		28 Ni 58,69		29 Cu 63,55		30 Zn 65,38		31 Ga 69,72		32 Ge 72,63		33 As 74,92		34 Se 78,97		35 Br 79,90		36 Kr 83,80	
37 Rb 85,47		38 Sr 87,62		39 Y 88,91		40 Zr 91,22		41 Nb 92,91		42 Mo 95,95		43 Tc -		44 Ru 101,1		45 Rh 102,9		46 Pd 106,4		47 Ag 107,9		48 Cd 112,4		49 In 114,8		50 Sn 118,7		51 Sb 121,8		52 Te 127,6		53 I 126,9		54 Xe 131,3	
55 Cs 132,9		56 Ba 137,3		57-71		72 Hf 178,5		73 Ta 180,9		74 W 183,8		75 Re 186,2		76 Os 190,2		77 Ir 192,2		78 Pt 195,1		79 Au 197,0		80 Hg 200,6		81 Tl 204,4		82 Pb 207,2		83 Bi 209,0		84 Po -		85 At -		86 Rn -	
87 Fr -		88 Ra -		89-103		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -	
57 La 138,9		58 Ce 140,1		59 Pr 140,9		60 Nd 144,2		61 Pm -		62 Sm 150,4		63 Eu 152,0		64 Gd 157,3		65 Tb 158,9		66 Dy 162,5		67 Ho 164,9		68 Er 167,3		69 Tm 168,9		70 Yb 173,0		71 Lu 175,0							
89 Ac -		90 Th 232,0		91 Pa 231,0		92 U 238,0		93 Np -		94 Pu -		95 Am -		96 Cm -		97 Bk -		98 Cf -		99 Es -		100 Fm -		101 Md -		102 No -		103 Lr -							



^1H NMR**Chemische Verschiebung von Wasserstoff (in ppm / TMS)****H-H Kopplungskonstanten (in Hz)**

Wasserstoffart	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C}-\text{CR}_2\text{H}_b$	2-12 falls frei drehbar: 6-8 ax.-ax. (Cyclohexan): 8-12 ax.-eq. oder eq.-eq. (Cyclohexan): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C}-\text{CR}_2-\text{CR}_2\text{H}_b$	falls frei drehbar: < 0,1 ansonsten (starr): 1-8
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CRH}_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$	0,5-3
$\text{H}_a(\text{CO})-\text{CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CR}-\text{CR}_2\text{H}_b$	0,5-2,5

eq. = äquatorial, ax. = axial

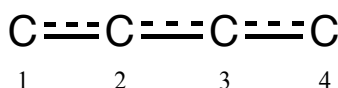
IR-Spektroskopie-Tabelle

Schwingungsmodus	σ (cm ⁻¹)	Intensität
Alkohole O—H (Streckung)	3600-3200	stark
Carbonsäure O—H (Streckung)	3600-2500	stark
N—H (Streckung)	3500-3350	stark
≡C—H (Streckung)	3300	stark
=C—H (Streckung)	3100-3000	schwach
C—H (Streckung)	2950-2840	schwach
—(CO)—H (Streckung)	2900-2800	schwach
C≡N (Streckung)	2250	stark
C≡C (Streckung)	2260-2100	variabel
Aldehyd C=O (Streckung)	1740-1720	stark
Anhydrid C=O (Streckung)	1840-1800; 1780-1740	schwach; stark
Ester C=O (Streckung)	1750-1720	stark
Keton C=O (Streckung)	1745-1715	stark
Amid C=O (Streckung)	1700-1500	stark
Alken C=C (Streckung)	1680-1600	schwach
Aromaten C=C (Streckung)	1600-1400	schwach
CH ₂ (Biegung/Beugung)	1480-1440	mittel-stark
CH ₃ (Biegung/Beugung)	1465-1440; 1390-1365	mittel-stark
C—O—C (Streckung)	1250-1050	stark
C—OH (Streckung)	1200-1020	stark
NO ₂ (Streckung)	1600-1500; 1400-1300	stark

Aufgabe T1 6%	Frage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Gesamt
	max. Pkt.	3	4	4	2	3	2	2	4,5	2,5	3	3	33
	Punkte												

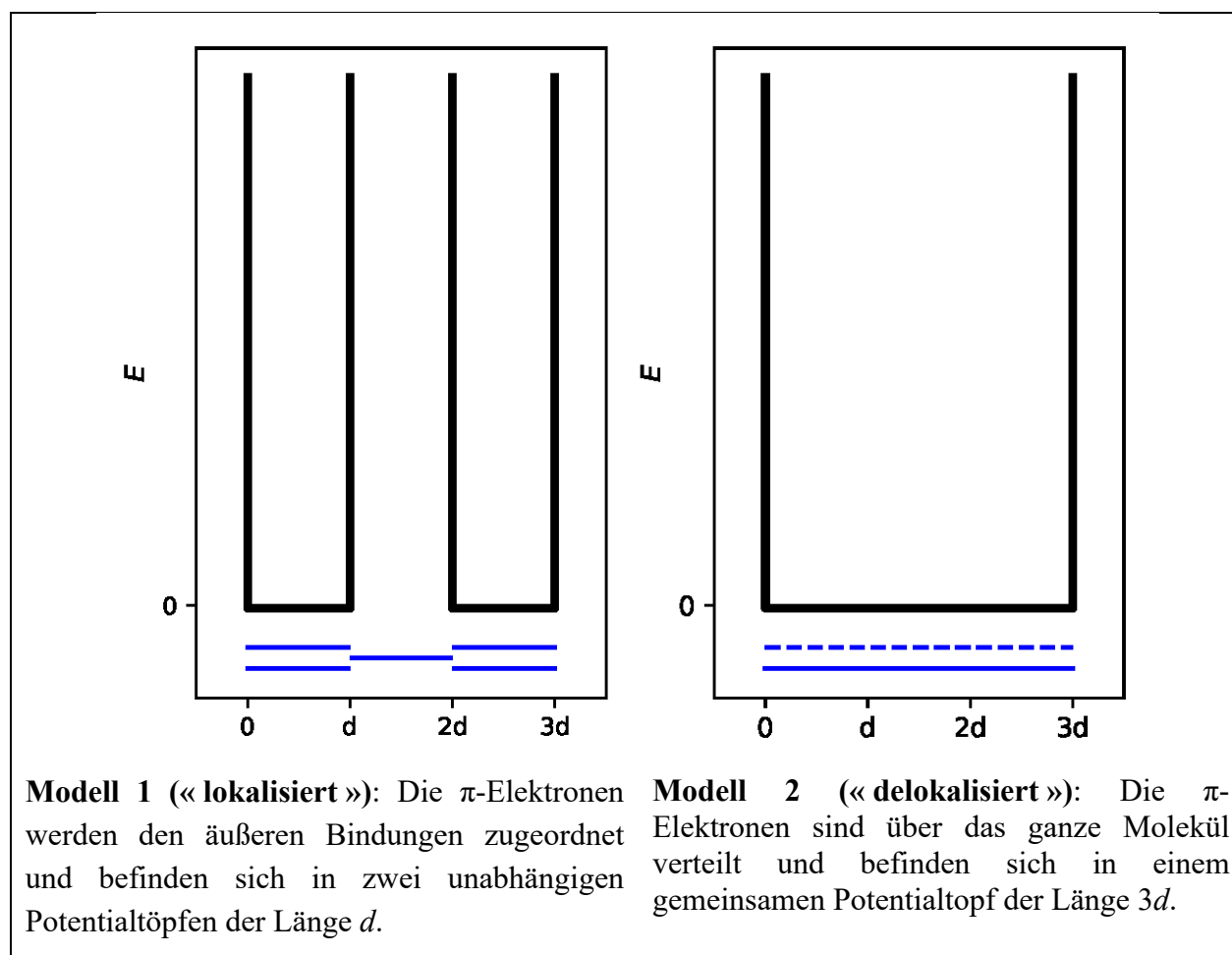
Aufgabe T1: Unendlicher tiefer Kasten und Butadien

Das Molekül Buta-1,3-dien wird oft als $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ mit abwechselnden Einfach- und Doppelbindungen geschrieben. Durch diese Beschreibung wird seine chemische Reaktivität aber nicht hinreichend erfasst und eine Beschreibung durch π -Elektronen, verteilt entlang der 3 Bindungen, ist zweckmäßiger:



Dieses System kann als eindimensionaler Kasten (*d.h.* unendlich tiefer Potentialtopf), in dem sich die Elektronen frei bewegen können, beschrieben werden. Die Energie eines Elektrons in einem solchen unendlich tiefen Kasten der Länge L ist: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, mit n als ganzer Zahl größer Null.

- Zwei verschiedene Modelle werden untersucht. **Skizzieren** Sie zumindest die drei niedrigsten Energieniveaus E_n **für beide Modelle** in den dazugehörigen Diagrammen, sodass deutlich wird, wie sich die relativen Energieniveaus zwischen den Modellen unterscheiden.



2. **Zeichnen** Sie die π -Elektronen für Modell 1 im vorherigen Diagramm ein und **drücken** Sie die Gesamtenergie des π -Systems von Modell 1 in Abhängigkeit h , m_e und d aus.

$$E(1) =$$

3. **Zeichnen** Sie die π -Elektronen für Modell 2 im vorherigen Diagramm ein und **drücken** Sie die Gesamtenergie des π -Systems von Modell 2 in Abhängigkeit h , m_e und d aus.

$$E(1) =$$

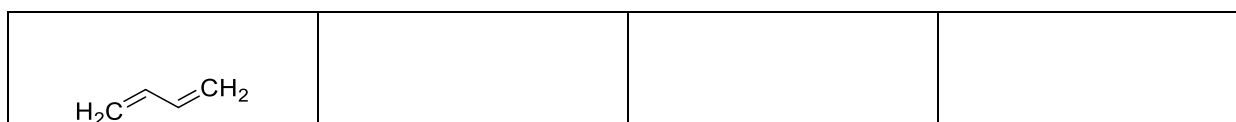
Die Konjugationsenergie ist die Gesamtenergie des tatsächlichen π -Systems abzüglich der Summe der Energien von Ethenmolekülen mit der gleichen Anzahl an Elektronen.

4. **Drücken** Sie die Konjugationsenergie ΔE_c von Butadien in Abhängigkeit von h , m_e und d aus.

$$\Delta E_c =$$

Da die Modelle 1 und 2 zu stark vereinfacht sind, wird im Folgenden ein detaillierteres Modell eingeführt.

5. **Zeichnen** Sie die drei anderen Resonanzstrukturen von Butadien als Lewisstrukturformeln.



Um die Größe der Kohlenstoffatome miteinzubeziehen, wird Modell 2 wie folgt zu Modell 3 erweitert:

- Die neue Länge des Kastens ist L und reicht auf der Abszisse von 0 bis L ;
- Die Kohlenstoffatome befinden sich an den Punkten $L/8$, $3L/8$, $5L/8$ und $7L/8$.

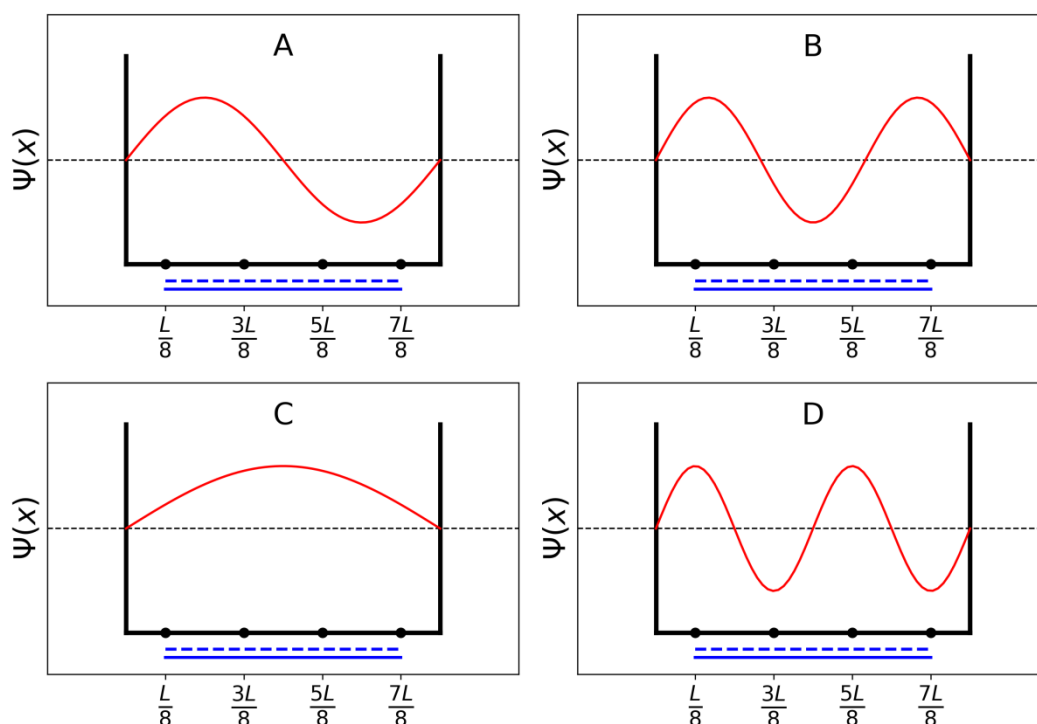
Für jedes Niveau n wird die π -Wellenfunktion beschrieben als:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Die π -Elektronendichte für dieses System mit N π -Elektronen ist:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

Die vier π -Wellenfunktionen mit den entsprechenden Molekülorbitalen des π -Systems sind **in zufälliger Reihenfolge** unten dargestellt:



6. **Ordnen** Sie die Energien der vier π -Wellenfunktionen (E_A , E_B , E_C und E_D).

$< \quad < \quad <$

7. **Nennen** Sie die Orbitale (A, B, C oder D), die in Butadien mit Elektronen besetzt sind.

8. **Geben** Sie für Modell 3 für die besetzten Niveaus die Werte der π -Wellenfunktionen ψ_n für $n = 1$ und $n = 2$ an den Positionen 0 , $L/4$ und $L/2$ in Abhängigkeit von L an.

$$\psi_1(0) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$$

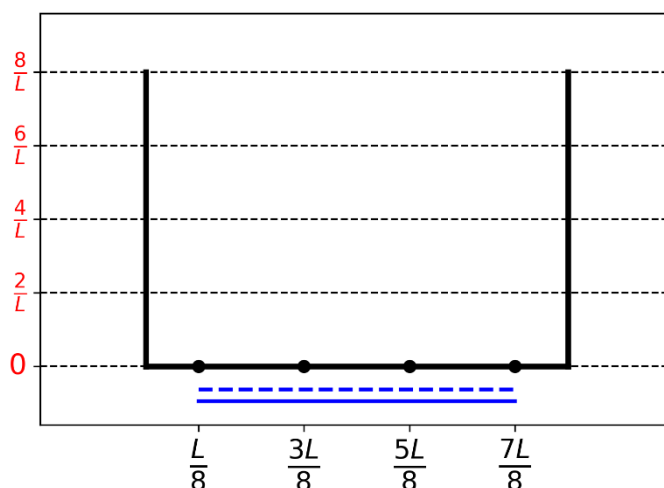
9. **Geben** Sie für Modell 3 die Werte der π -Elektronendichte an den Positionen 0, $L/4$ und $L/2$ an.

$$\rho(0) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. **Zeichnen** Sie die π -Elektronendichte zwischen 0 und L .



11. **Ordnen** Sie die folgenden CC-Bindungen (B1, B2, ..., B5) von kurz nach lang. Verwenden Sie die Symbole = und <:

- B1: C1C2 im Butadienmolekül
 B2: C2C3 im Butadienmolekül
 B3: C3C4 im Butadienmolekül
 B4: CC im Ethanmolekül
 B5: CC im Ethenmolekül

Aufgabe	Frage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Gesamt
T2	max. Pkt.	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
7%	Punkte											

Aufgabe T2: Wasserstoffgewinnung durch Wasserspaltung

Daten:

Verbindung	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285,8	-241,8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130,6	69,9	188,7	205,2

Molekularer Wasserstoff (H₂) kann als Alternative zu fossilen Brennstoffen verwendet werden. Die größte Herausforderung liegt dabei in der Senkung der Kosten und der Umweltbelastung in der Produktion von H₂. In dieser Hinsicht ist die Spaltung von Wasser eine vielversprechende Zukunftstechnologie.

1. **Schreiben** Sie die abgestimmte Reaktionsgleichung der Spaltung von flüssigem Wasser auf. Verwenden Sie einen stöchiometrischen Koeffizienten von 1 für Wasser.

2. **Begründen** Sie durch eine Berechnung, ob die Reaktion bei 298 K spontan abläuft. Verwenden Sie nur die angegebenen thermodynamischen Daten.

Berechnung:

Läuft die Reaktion spontan ab?

☐ Ja

☐ Nein

Die Spaltung von Wasser kann elektrochemisch mit zwei Elektroden, die mit einem Generator verbunden sind, in einem sauren Wasserbad durchgeführt werden (siehe Abb. 1). Gasblasen bilden sich an beiden Elektroden.

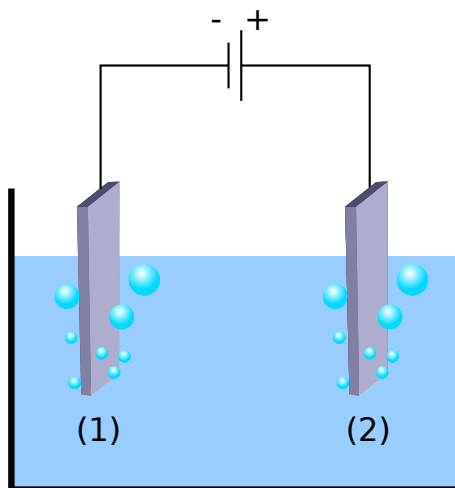


Abb. 1 – Elektrochemische Zelle zur Spaltung von Wasser.

3. **Notieren** Sie die abgestimmten Halbzellgleichungen für beide Elektroden.

Elektrode (1):

Elektrode (2):

4. **Bestimmen** Sie ausgehend von den thermodynamischen Daten (oder Frage 2) den Wert ΔE_{th} zwischen den Elektroden bei 298 K (auf 3 Nachkommastellen genau). Nehmen Sie dazu an, dass Reaktanden und Produkte in ihrem Standardzustand vorliegen. Vergleichen Sie Ihr Resultat mit der tatsächlich anzulegenden Spannung $\Delta E_{\text{angelegt}}$, damit die Reaktion abläuft. **Kreuzen** Sie die richtige Bedingung an.

Berechnung:

- ☐ $\Delta E_{\text{angelegt}} = \Delta E_{\text{th}}$
☐ $\Delta E_{\text{angelegt}} > \Delta E_{\text{th}}$, wobei $\Delta E_{\text{th}} = \dots\dots\dots$ V (auf 3 Nachkommastellen)
☐ $\Delta E_{\text{angelegt}} < \Delta E_{\text{th}}$

Falls Sie ΔE_{th} nicht berechnen können, nehmen Sie für den Rest der Aufgabe 1,200 V als Wert an.

Experimentell wird eine höhere Spannung benötigt, um die Spaltung von Wasser zu erreichen. Für eine vorgegebene Pt-Kathode hängt die notwendige Mindestspannung ΔE_{min} für die Wasserspaltung wie folgt vom Anodenmaterial ab:

Anode	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1,6
NiO _x	1,7
CoO _x	1,7
Fe ₂ O ₃	1,9

Der Unterschied zwischen ΔE_{min} und ΔE_{th} verursacht Energieverluste eines solchen Geräts.

5. **Geben** Sie für ein solches Gerät einen Ausdruck für den Wirkungsgrad (*power efficiency*) η_{elec} (Anteil der eingesetzten Leistung, welche zu Wasserspaltung führt) in Abhängigkeit von ΔE_{th} und ΔE_{min} an. **Berechnen** Sie den Wirkungsgrad der Wasserelektrolyse für eine Pt-Kathode und eine Fe_2O_3 -Anode. **Geben** Sie die effizienteste Anoden an. Nehmen Sie identische Stromstärken I an.

$$\eta_{\text{elec}} =$$

Wirkungsgrad für eine Pt-Kathode und eine Fe_2O_3 -Anode:

$$\eta_{\text{elec}} = \quad \%$$

effizienteste Anode:

Falls Sie η_{elec} nicht berechnen können, nehmen Sie für den Rest der Aufgabe den Wert $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ an.

Eine Alternative zur Wasserelektrolyse ist die direkte, photokatalytische Wasserspaltung, bei der ein Halbleiter durch die Absorption von Licht aktiviert wird.

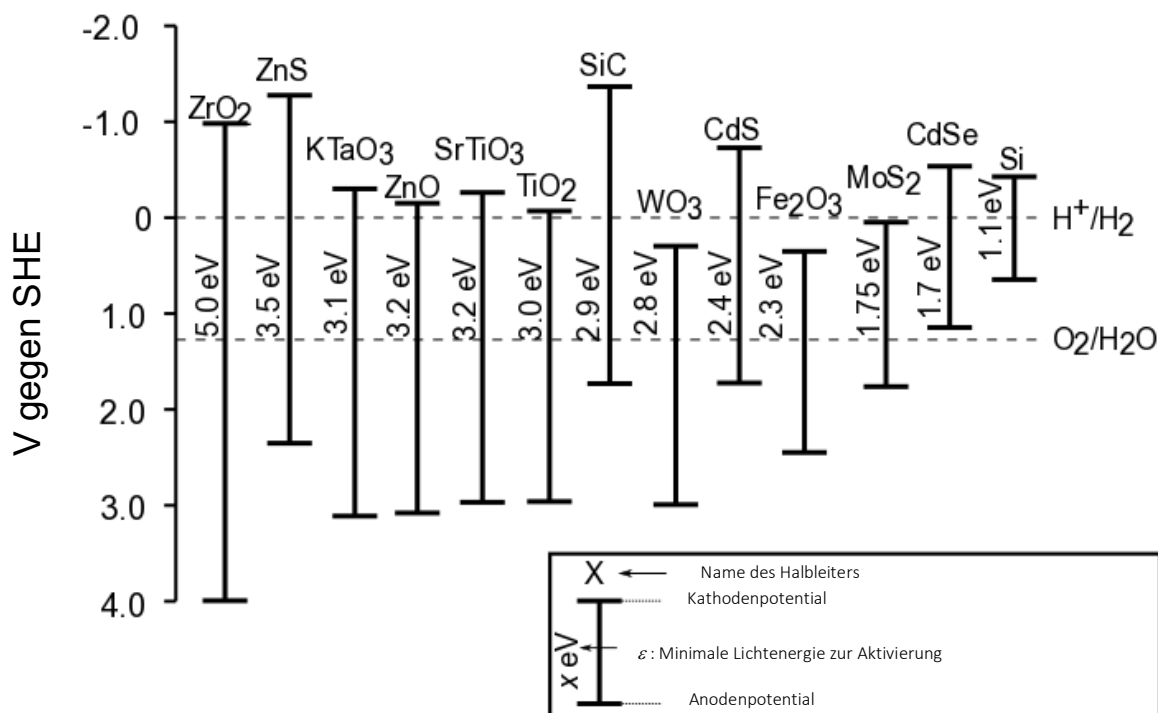


Abb. 2 – Bedingung für die Aktivierung und entsprechende Elektrodenpotentiale für verschiedene Halbleiter. Gestrichelte Linien geben die Potentiale für die Wasseroxidation und -reduktion an. (SHE, standard hydrogen electrode = Normalwasserstoffelektrode).

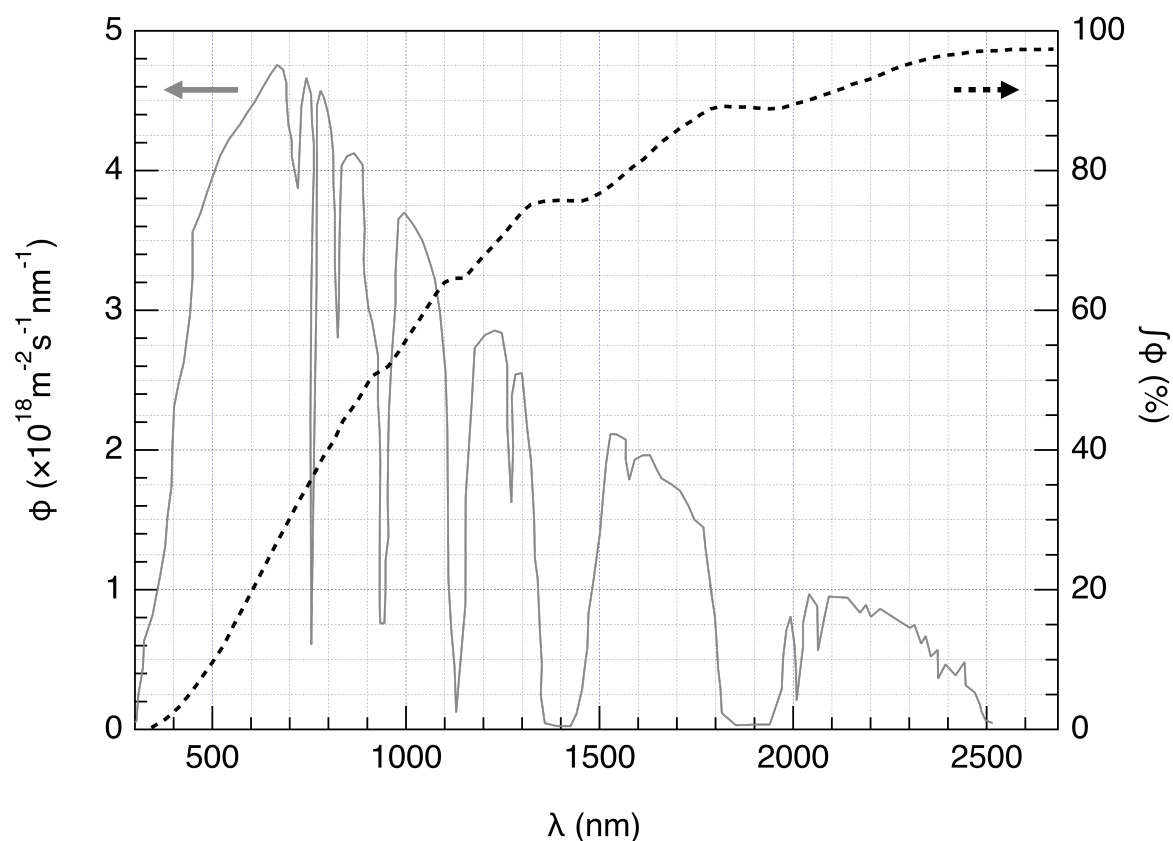


Abb. 3 – Linke Achse: Solarer Photonenfluss ϕ . Der Photonenfluss ist die Anzahl an Photonen, welche pro Fläche und Zeit auf einen Halbleiter auftreffen. -- Rechte Achse und gestrichelte Linie: Integrierter (engl.: cumulative) Photonenfluss (d.h. Anteil des Photonenflusses mit kürzerer Wellenlänge).

6. **Schätzen** Sie den Anteil des solaren Photonenflusses ab, welcher die folgenden Halbleiter aktivieren kann: TiO_2 , CdS, Si. **Geben** Sie ausdrücklich die Gleichungen und Einheiten an, welche Sie für Ihre Berechnungen benutzen.

Berechnungen:

	Ungefährer Anteil
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

Die Aktivierung eines Halbleiters verändert dessen Oberflächenpotentiale so, dass diese als zwei Elektroden mit verschiedenen Potentialen betrachtet werden können.

7. **Wählen** Sie in der folgenden Liste jene Halbleiter aus, welche nach Aktivierung sowohl als Kathode als auch als Anode für die Spaltung von Wasser dienen können. Verwenden Sie die Daten aus Abb. 2.

☐ ZrO ₂	☐ ZnO	☐ TiO ₂	☐ WO ₃
☐ CdS	☐ Fe ₂ O ₃	☐ CdSe	☐ Si

8. **Geben** Sie den Halbleiter an, welcher bei einer gegebenen Lichteinstrahlung am effizientesten für die Spaltung von Wasser ist, wenn dieser Halbleiter sowohl als Kathode als auch als Anode verwendet wird.

Vor Kurzem wurde die Entwicklung von H₂ und O₂ bei $T = 25\text{ °C}$ und p_{atm} an einem Halbleiter, welcher mit künstlichem Sonnenlicht bestrahlt wurde, untersucht. Bei einer auftreffenden Lichtleistung von $P = 1,0\text{ kW m}^{-2}$ auf einer Photoelektrode mit einer Fläche von $S = 16\text{ mm}^2$, wurde eine Entwicklung von $V = 0,37\text{ cm}^3$ an H₂(g) nach der Zeit $\Delta t = 1\text{ Stunde}$ gemessen.

9. **Berechnen** Sie den Wirkungsgrad η_{direkt} der Umsetzung.

Berechnung:

$\eta_{\text{direkt}} =$ %

Falls Sie η_{direkt} nicht berechnen können, nehmen Sie für den Rest der Aufgabe $\eta_{\text{direkt}} = 10\%$ an.

Folglich können zwei Methoden zur Wasserstoffherzeugung mittels Sonnenenergie verglichen werden: direkte Photokatalyse und indirekte Photoelektrolyse unter Verwendung eines Photovoltaikmoduls und einer Elektrolyseapparatur. Der Wirkungsgrad kommerzieller Photovoltaikmodule liegt etwa bei $\eta_{\text{Modul}} = 20\%$.

10. **Vergleichen** Sie die Wirkungsgrade beider Methoden, η_{direkt} und η_{indirekt} , wobei bei der Elektrolyse Fe_2O_3 - und Pt-Elektroden verwendet werden.

Berechnung:

☐ $\eta_{\text{direkt}} > \eta_{\text{indirekt}}$

☐ $\eta_{\text{direkt}} \approx \eta_{\text{indirekt}}$

☐ $\eta_{\text{direkt}} < \eta_{\text{indirekt}}$

Aufgabe	Frage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Gesamt
T3	max. Pkt.	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
5%	Punkte													

Aufgabe T3: Zum Silberchlorid

Daten bei 298K

$pK_{L1}(\text{AgCl}) = 9,7$; $pK_{L2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$

Bildungskonstante des Komplexes $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$: $\beta_n = 10^{7,2}$

Potentiale bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode:

Standardpotential von $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V}$

Apparentes Potential von $\text{O}_2(\text{aq})/\text{OH}^-(\text{aq})$ (in Meerwasser): $E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{OH}^-(\text{aq})) = 0,75 \text{ V}$

Teil A: Zitate aus einer Chemievorlesung von Louis Joseph Gay-Lussac

Die folgenden Zitate aus einer Chemievorlesung von Louis Joseph Gay-Lussac (frz. Chemiker und Physiker, 1778–1850) betreffen einige Eigenschaften von Silberchlorid.

Zitat A: „Ich spreche nun über Silberchlorid, einen milchig-weißen Feststoff. Er kann leicht erhalten werden, wenn man Salzsäure in eine wässrige Lösung von Silbernitrat tropft.“

Zitat B: „Dieses Salz ist geschmacklos, da es schwerlöslich ist.“

Zitat C: „Diese Verbindung ist völlig unlöslich in Alkohol und sogar in Säuren, ausgenommen konzentrierter Salzsäure, in welcher es sich freilich löst.“

Zitat D: „Andererseits ist Silberchlorid sehr gut in wässriger Ammoniaklösung löslich.“

Zitat E: „Und dann können wir das Silberchlorid wieder zum Vorschein bringen, indem wir eine Säure hinzufügen, die mit dem Ammoniak reagiert.“

Zitat F: „Wenn Sie ein Silbergefäß verwenden, um Salzwasser aus dem Meer einzudampfen, erhalten Sie Natriumchlorid, welches mit einem milchig-weißen Feststoff verunreinigt ist.“

1. **Zitat A: Schreiben** Sie eine abgestimmte Gleichung für die Synthese von AgCl(s) .

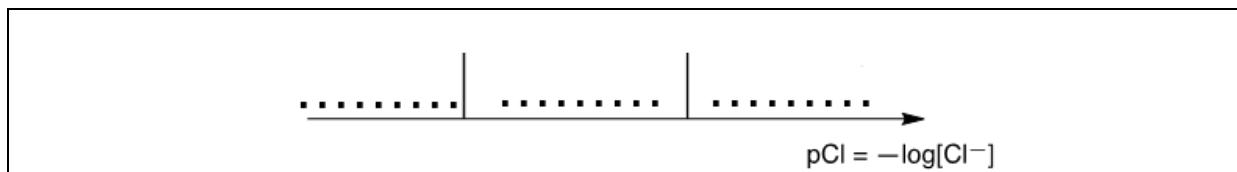
2. **Zitat B: Berechnen** Sie die Löslichkeit s von AgCl(s) in Wasser bei 298 K in mol L^{-1} .

Berechnung:

$s =$

mol L^{-1}

3. **Zitat C:** In einer Lösung mit hoher Chloridionenkonzentration wird ein Komplex mit dem stöchiometrischen Verhältnis 1:2 gebildet. Gegeben ist eine rein qualitative Achse, entlang derer pCl von links nach rechts größer wird. **Schreiben** Sie auf die vorgesehenen Linien die jeweils vorherrschende Silberspezies. Zahlenwerte für pCl an den Grenzen werden nicht von Ihnen erwartet.



Zitat D: Bei Zusatz von Ammoniak zu Silberchlorid wird ein wohldefinierter Komplex der Stöchiometrie n gebildet.

4. **Schreiben** Sie eine abgestimmte Gleichung für die Bildung des Komplexes $[Ag(NH_3)_n]^+$ aus Silberchlorid an und **berechnen** Sie die entsprechende Gleichgewichtskonstante.

Gleichung:

Berechnung:

$$K =$$

*Wenn Sie K nicht berechnen können,
verwenden Sie den folgenden Wert für den Rest der Aufgabe: $K = 10^{-3}$*

5. Zu 0,1 mol Silberchlorid in 1 L Wasser wird Ammoniak zugesetzt, bis das letzte Körnchen Feststoff verschwindet. In diesem Moment ist $[NH_3] = 1,78 \text{ mol L}^{-1}$. **Ermitteln** Sie die Stöchiometrie des Komplexes unter Vernachlässigung von Verdünnungseffekten.

Berechnung:

$$n =$$

6. **Schreiben** Sie die abgestimmte Gleichung für die chemische Reaktion aus **Zitat E** auf.

7. Wir nehmen an, dass Meerwasser leicht basisch und reich an Sauerstoff ist, und dass metallisches Silber den Sauerstoff unter diesen Bedingungen reduzieren kann. **Geben** Sie eine abgestimmte Gleichung für die Bildung des in **Zitat F** erwähnten Feststoffs an. Wählen Sie dabei den stöchiometrischen Koeffizienten 1 für Sauerstoff. **Berechnen** Sie die entsprechende Gleichgewichtskonstante bei 298 K.

Gleichung:

Berechnung:

$K =$

Teil B: Mohrsche Titration

Bei der Mohrschen Methode wird Cl^- mit Ag^+ in Gegenwart von Kaliumchromat (2 K^+ , CrO_4^{2-}) titriert. Drei Tropfen ($\sim 0,5 \text{ mL}$) einer K_2CrO_4 Lösung mit etwa $7,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ werden zu $V_0 = 20,00 \text{ mL}$ einer Natriumchloridlösung unbekannter Konzentration C_{Cl} gegeben. Diese Lösung wird dann mit Silbernitrat (Ag^+ , NO_3^-) mit $C_{\text{Ag}} = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$ titriert, was sofort zur Bildung des Feststoffs **A** führt. Ein roter Niederschlag (Feststoff **B**) erscheint bei $V_{\text{Ag}} = 4,30 \text{ mL}$.

8. **Geben** Sie abgestimmte Gleichungen für die beiden Reaktionen in diesem Experiment an.
Berechnen Sie die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten.

$$K^\circ_1 =$$

$$K^\circ_2 =$$

9. **Identifizieren** Sie die Feststoffe.

Feststoff **A**:

Feststoff **B**:

10. **Berechnen** Sie die unbekannte Chloridkonzentration C_{Cl} in der Natriumchloridlösung

Berechnung:

$$C_{\text{Cl}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

Wenn Sie C_{Cl} nicht berechnen können, verwenden Sie $C_{\text{Cl}} = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ im Rest dieser Aufgabe.

11. **Berechnen** Sie das minimale Volumen $V_{\text{Ag}}(\text{min})$, bei dem $\text{AgCl}(\text{s})$ ausfällt.

Berechnung:

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = \quad \text{mL}$$

12. **Berechnen** Sie die Restkonzentration an Chloridionen $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ an dem Punkt, wo Silberchromat auszufallen beginnt. **Begründen** Sie durch Vergleich zweier Werte, dass CrO_4^{2-} ein guter Indikator ist.

Berechnung:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

CrO_4^{2-} ist ein guter Indikator, weil:

Aufgabe	Frage	1	2	3	4	5	6	7	8	Gesamt
T4	max. Pkt.	6	9	8	5	6	2	2	12	50
7%	Punkte									

Aufgabe T4: Vom Schwarzpulver zur Entdeckung des Iods

Im 19. Jh. hatte sich der französische Unternehmer B. Courtois auf die Produktion von Nitrat **A** ($\text{M}_\text{A}(\text{NO}_3)_m$), welches zur Schwarzpulverherstellung verwendet wird, spezialisiert. Ursprünglich wurde **A** aus Asien importiert. Später wurde es aus Nitrat **B** ($\text{M}_\text{B}(\text{NO}_3)_n$) hergestellt, wobei eine Austauschreaktion mit der aus Algen erhaltenen Verbindung **C** verwendet wurde.

- A** und **B** sind wasserfreie Nitratsalze von Alkali- oder Erdalkalimetallen (M_A und M_B). Eines der Salze enthält mehr als 1 % (m/m) nichtmetallischer Verunreinigungen, das andere enthält 9 ± 3 % (m/m). Die Gehalte der Metalle M_A und M_B der Proben betragen 38,4 % (m/m) bzw. 22,4 % (m/m). **Ermitteln** Sie die Formeln von **A** und **B** und begründen Sie Ihre Antwort durch eine **Berechnung**.

A:
und B:

Um **A** zu erhalten wurden 262,2 g des Feststoffs **C** zu einer Lösung von 442,8 g **B** gegeben. **B** war dabei im Überschuss vorhanden. Als Ergebnis wurden 190,0 g eines weißen Niederschlags **D** gebildet und durch Filtration entfernt. Das Filtrat wurde eingedampft, die so erhaltene Feststoffmischung **E** wurde erhitzt, bis die Masse dieser Probe, die nun nur Nitrite (NO_2^-) enthielt, konstant war. Einziges gasförmiges Produkt war Sauerstoff: 60,48 L bei 0 °C und 1 atm (Sauerstoff wird als ideales Gas betrachtet).

2. Berechnen Sie die Zusammensetzung (in % m/m) der Mischung **E**. Bedenken Sie, dass diese nur **A** und **B** und keine weiteren Verunreinigungen enthielt und dass **C** in reinem, wasserfreien Zustand eingesetzt wurde.

A: % (m/m) und **B:** % (m/m)

3. **Ermitteln** Sie die Formel der Verbindungen **C** und **D** und **schreiben** Sie abgestimmte Gleichungen für die Reaktion von **B** mit **C** auf.

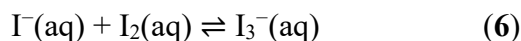
C:und **D:**Reaktion von **B** mit **C**:

Um 1811 beobachtete Courtois bei der Arbeit mit Algenasche, dass Kupferkessel schneller als andere abgenutzt wurden. Als er dieses Phänomen näher untersuchte, kam seine Katze ins Labor und verschüttete konzentrierte Schwefelsäure über die getrocknete Algenasche. Sofort kamen violette Nebel aus dem Kessel (**1**, Schwefelsäure ist das Oxidationsmittel): Iod (I_2) war soeben von der Katze entdeckt worden. Iod war die Ursache für die Korrosion des Kupfers (**2**). Wegen der medizinischen Anwendbarkeit von Iod, eröffnete Courtois kurzerhand eine neue Manufaktur, um es dort allerdings durch Reaktion der Algen mit Chlor herzustellen (**3**). Heute wird Iod aus einigen Ausgangsstoffen (NO_3^- , I^- , H^+) (**4**) oder (IO_3^- , I^- , H^+) (**5**) hergestellt.

4. **Geben** Sie abgestimmte Gleichungen für die Reaktionen **1–5** an.

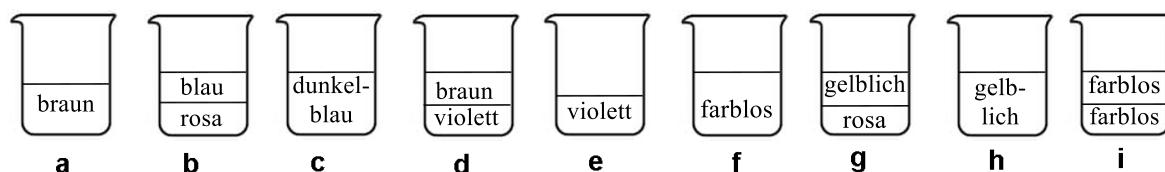
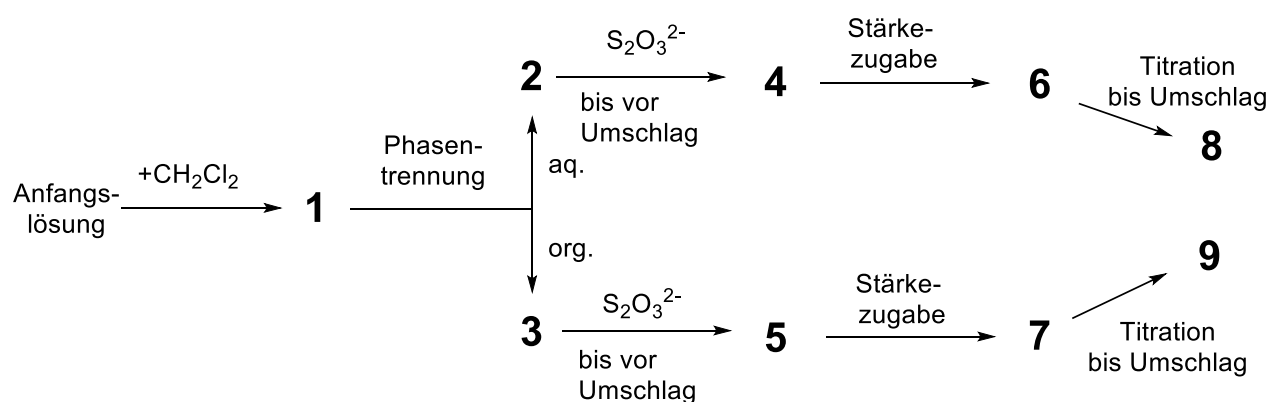
1
2
3
4
5

Die Löslichkeit von Iod in Wasser ist sehr gering, wird aber durch Zusatz von Iodidionen deutlich erhöht. Zusammen bilden sie Ionen wie Triiodid, I_3^- :



Gleichgewicht (6) kann untersucht werden, indem man I_2 mit Dichlormethan extrahiert. Dabei lösen sich I^- und I_3^- nicht in organischen Lösungsmitteln, I_2 jedoch schon. Nach Extraktion ist Iod im Dichlormethan 15 mal konzentrierter als im Wasser.

Das folgende Experiment wurde ausgeführt: Zur Herstellung der Anfangslösung wurden einige Kristalle festen Iods in 50,0 mL einer wässrigen Kaliumiodidlösung (0,1112 g) gelöst. Dann wurden 50,0 mL Dichlormethan zugefügt, die Mischung wurde bis zur Gleichgewichtseinstellung heftig geschüttelt. Nach Phasentrennung wurden die Phasen mit 16,20 mL (organische Phase) bzw. 8,00 mL (wässrige Phase) einer wässrigen Lösung von Natriumthiosulfat Pentahydrat (14,9080 g in 1,000 L Lösung) titriert, wobei auch Stärke zugesetzt wurde. Der Vorgang wird hier schematisch dargestellt:



5. **Ordnen** Sie jedem Schritt im Schema (1 – 9) die richtige Abbildung (a - i) zu.

Schritt	Abbildung
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Geben** Sie abgestimmte Gleichungen für die beiden Reaktionen an, die in der wässrigen Phase zwischen Iodspezies und Natriumthiosulfat auftreten können.

7. **Berechnen** Sie die Masse von Iod, die zur Herstellung der Anfangslösung verwendet wurde.

$$m(\text{I}_2) = \quad \quad \quad \text{g}$$

8. **Berechnen** Sie für das Gleichgewicht (Reaktion 6) die Gleichgewichtskonstante K°

$$K^{\circ} =$$

Aufgabe T5 8%	Frage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Gesamt
	max. Pkt.	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Punkte													

Aufgabe T5: Azobenzen – β -Cyclodextrin – Komplexe zur Bildung von Nanomaschinen

Nanomaschinen sind molekulare Anordnungen, die Nanobewegungen (etwa zum Transport von Medikamenten) durch die Umwandlung von Energie bewirken. Zahlreiche Nanomaschinen machen sich die strahlungsinduzierte Isomerisierung von Azoverbindungen ($R-N=N-R'$) zu Nutze.

1. **Zeichnen** Sie die Stereoisomere von Azobenzen ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) und **zeichnen** Sie in jeder eine Linie zwischen den beiden Kohlenstoffatomen mit dem größten Abstand. **Vergleichen** Sie diese beiden Abstände (d_{trans} und d_{cis}).

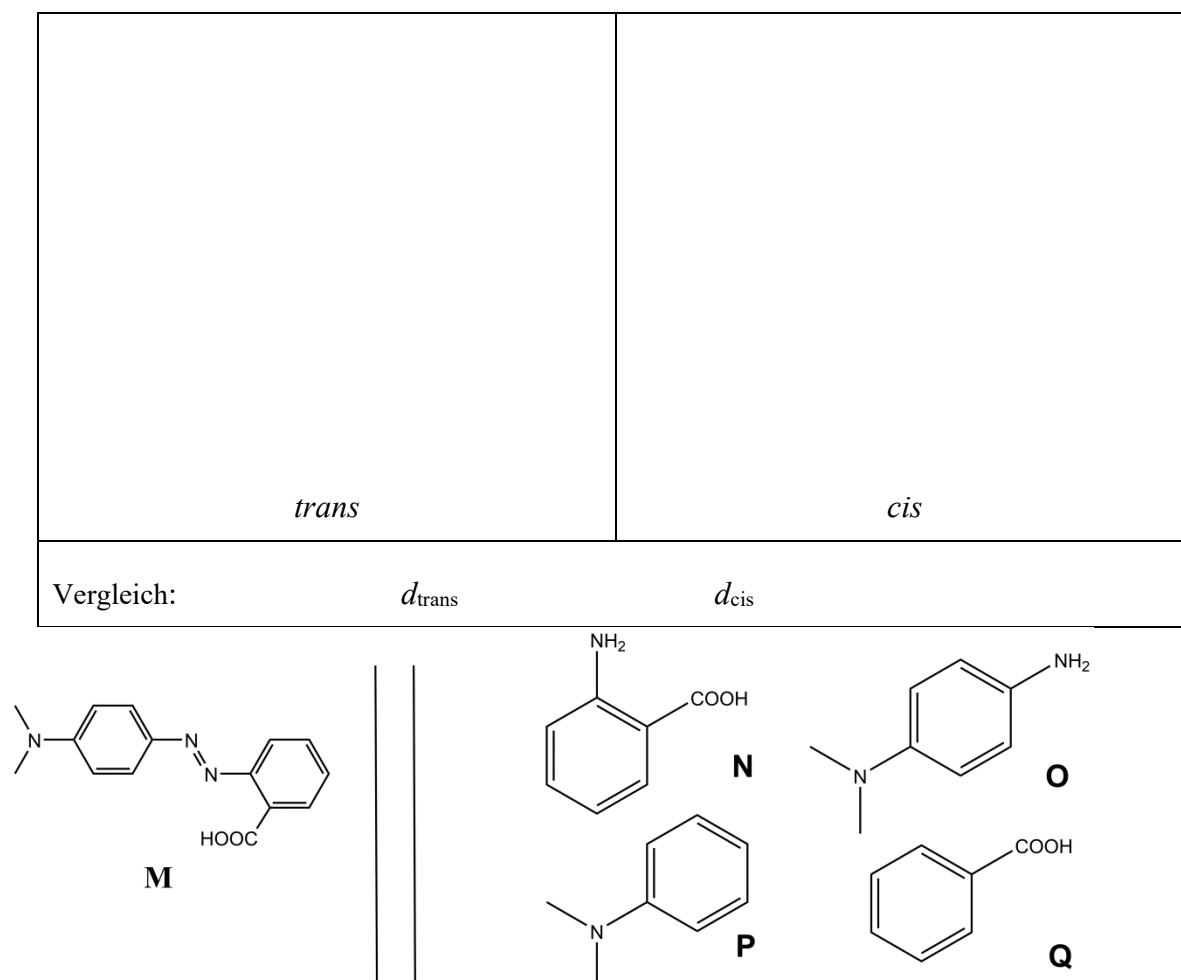


Abb. 1 – Mögliche Reaktanden für die Synthese von **M**.

2. **M** kann in zwei Schritten aus einfachen Ausgangsstoffen (Abb. 1) hergestellt werden. **Wählen** Sie aus den Vorschlägen **N** bis **Q** diejenigen, die **M** mit sehr hoher Regio-selektivität liefern können. Natriumnitrit ($NaNO_2$) in kalter, wässriger Salzsäurelösung wird als Reagenz für den ersten Schritt eingesetzt.

Reaktanden: _____ und _____

Bestimmung der Assoziationskonstante K_t

β -Cyclodextrin (**C**, Abb. 2) ist ein cyclisches Heptamer aus Glucoseeinheiten, das Einschlusskomplexe mit Azoverbindungen eingehen kann. In den Fragen 3 bis 6 werden wir für die Bildung des Komplexes **CM_{trans}** (in Abb. 2 gezeigt) mit Hilfe der Spektroskopie die Assoziationskonstante K_t bestimmen.

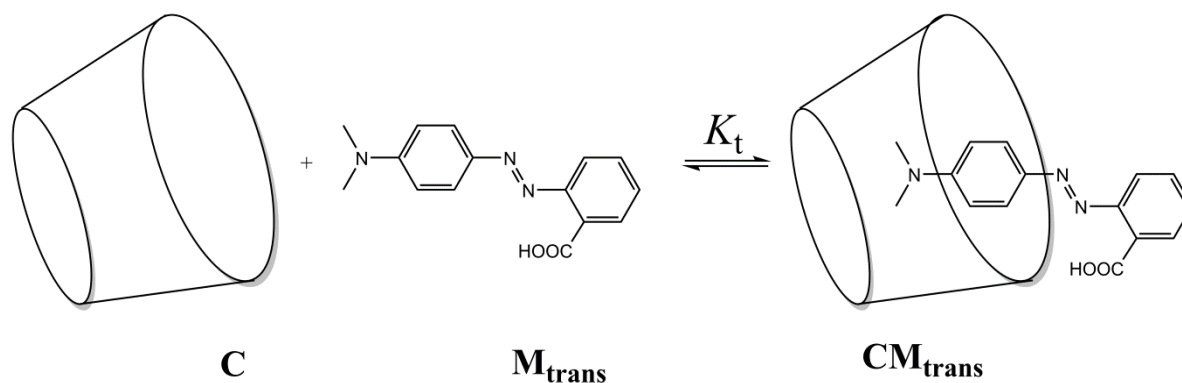


Abb. 2 – Bildung des Einschlusskomplexes **CM_{trans}**.

Etliche Lösungen werden bereitet, indem **C** und **M_{trans}** in verschiedenen Verhältnissen gemischt werden, um die Anfangskonzentrationen $[C]_0$ und $[M_{trans}]_0$ zu erhalten.

Während $[M_{trans}]_0$ in allen Lösungen gleich ist, variiert $[C]_0$. Bei fixer Wellenlänge messen wir jeweils die Differenz ΔA zwischen der Absorption jeder Lösung und der einer reinen **M_{trans}**-Lösung. Wir bezeichnen die molaren Absorptionskoeffizienten von **CM_{trans}** und **M_{trans}**, $\epsilon_{CM_{trans}}$ bzw. $\epsilon_{M_{trans}}$. L ist die optische Weglänge des Strahls durch die Probe. Die Absorption von **C** (ϵ_C) ist vernachlässigbar.

3. **Zeigen** Sie, dass $\Delta A = \alpha \cdot [CM_{trans}]$ und **drücken** Sie α durch (eine) bekannte Konstante(n) aus.

Zeigen Sie hier:

$$\alpha =$$

4. **Zeigen** Sie, dass bei großem Überschuss von **C** gegenüber **M_{trans}** (d.h. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), die Konzentration von **C** als konstant gelten kann: $[C] \approx [C]_0$.

Zeigen Sie hier:

5. **Zeigen** Sie, dass bei großem Überschuss von **C** gegenüber **M_{trans}** (d.h. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), gilt $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$. **Drücken** Sie β durch (eine) Konstante(n) und (eine) Anfangskonzentratione(n) aus.

Zeigen Sie hier:

$$\beta =$$

6. **Bestimmen Sie** K_t mit Hilfe der folgenden experimentell erhaltenen Kurve (Abb. 3).

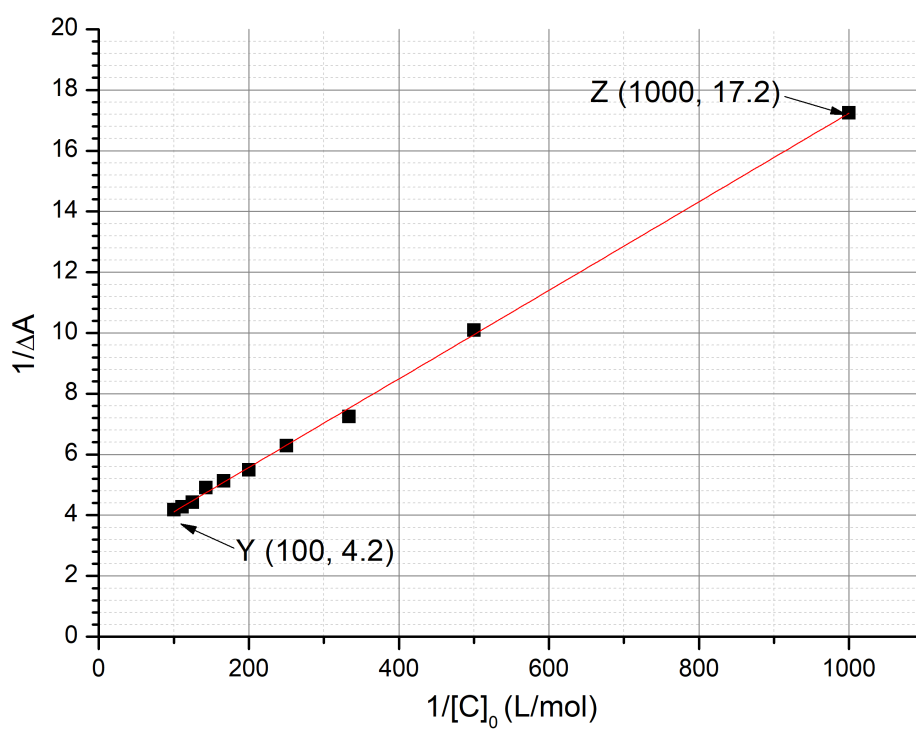


Abb. 3 – $1/\Delta A$ als Funktion von $1/[C]_0$.

Berechnungen:

$$K_t =$$

Bestimmung der Assoziationskonstante K_c

In den Fragen 7 bis 9 werden wir mit Hilfe kinetischer Untersuchungen die Assoziationskonstante K_c bestimmen, die zur Bildung des Einschlusskomplexes mit M_{cis} , CM_{cis} gehört.

Eine Probe, die reines M_{trans} enthält, wird bestrahlt, wodurch eine bekannte Menge $[M_{cis}]_0$ von M_{cis} entsteht. M_{cis} (frei oder im Einschlusskomplex) isomerisiert dann thermisch induziert zu M_{trans} . In Abwesenheit von C folgt diese Isomerisierung einer Kinetik erster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante k_1 . Alle Komplexbildungsgleichgewichte stellen sich schneller ein als der Isomerisierungsprozess abläuft. Das Schema für die Reaktionen in diesem Experiment ist in Abb. 4 dargestellt.

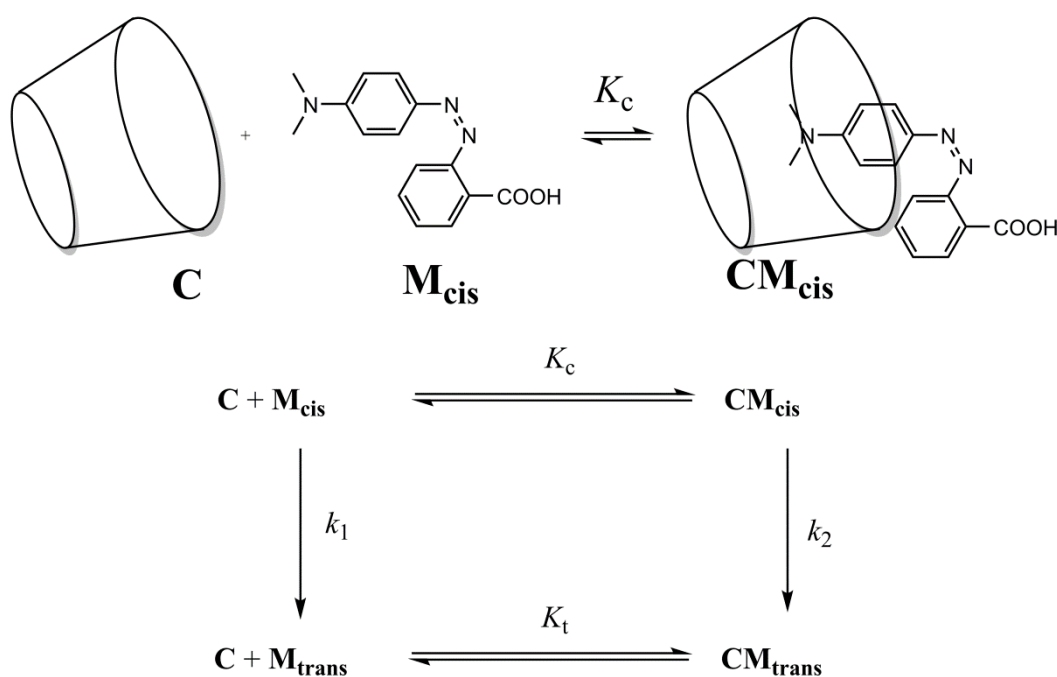


Abb. 4 – Schema für die Isomerisierung von M_{cis} in Gegenwart von C .

Die Geschwindigkeit (engl. *rate*) r , mit der M_{cis} (frei und komplexiert) verschwindet, ist gegeben durch

$$r = k_1[M_{cis}] + k_2[CM_{cis}]$$

Experimentell findet man für r ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante k_{obs} :

$$r = k_{obs}([M_{cis}] + [CM_{cis}])$$

7. **Zeigen** Sie, dass $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[C]}{1 + K_c[C]}$ und **drücken** Sie γ und δ durch (eine) bekannte Konstante(n) aus.

Zeigen Sie hier:

$$\gamma =$$

und

$$\delta =$$

8. **Kreuzen** Sie an, unter welcher/welchen Bedingung/en die Halbwertszeit $t_{1/2}$, die zu k_{obs} gehört, als $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [\text{C}]_0)$ ausgedrückt werden kann; wobei $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$.

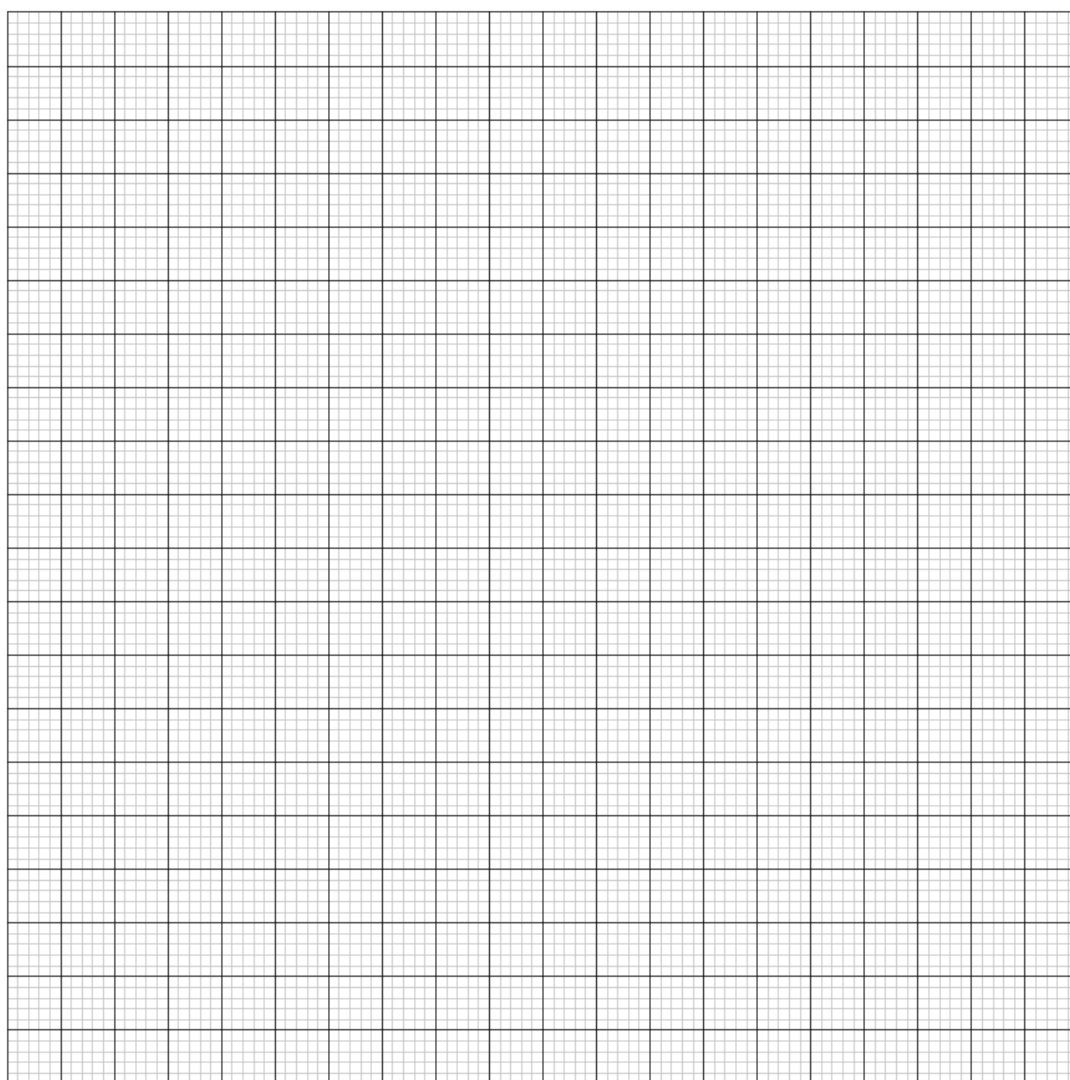
Begründen Sie Ihre Antwort mathematisch.

- ☐ Sehr langsame Isomerisierung von M_{cis} im Cyclodextrin
☐ Sehr langsame Isomerisierung von freiem M_{cis}
☐ CM_{cis} ist sehr stabil
☐ CM_{trans} ist sehr stabil

Begründung:

9. **Bestimmen** Sie -- unter der Annahme, dass die Bedingung(en) aus Frage 8 erfüllt sind -- K_c durch lineare Regression. Verwenden Sie die Daten, die unten gegeben sind. Sie können den Taschenrechner verwenden oder einen Graph zeichnen.

$[\text{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[\text{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	5,9
$1,0 \cdot 10^{-4}$	3,2	$5,0 \cdot 10^{-3}$	7,7
$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,6	$7,5 \cdot 10^{-3}$	9,9
$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	12,6



Gleichung für die lineare Regression:

$$K_c =$$

Bildung von Nanomaschinen

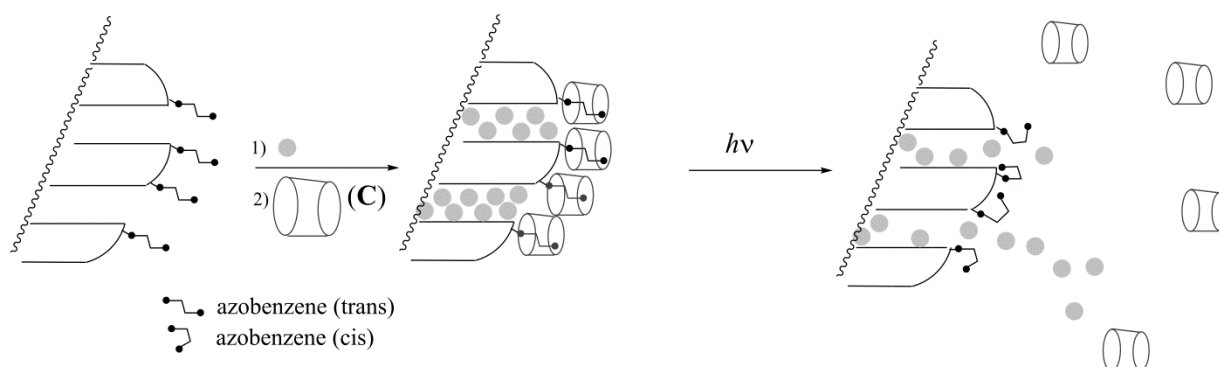


Abb. 5 – Die Dissoziation eines Azobenzene-Cyclodextrin-Einschlusskomplexes wird durch lichtinduzierte Isomerisierung eingeleitet und erlaubt Substanzfreisetzung (graue Kugeln).

Eine andere Azobenzene-Verbindung (für die $K_c \ll K_t$), wird – zunächst in der *trans*-Form – kovalent an Kieselgel (engl. *silica*) geheftet (Abb. 5). Die Poren des Gels sind mit einem Farbstoff (Rhodamin B, graue Kugeln in Abb. 5) gefüllt. Nach Zusatz von C wird ein Einschlusskomplex gebildet, der die Poren verschließt und den Austritt des Farbstoffs verhindert.

10. **Wählen** Sie diejenige (nur eine) Bedingung aus, die sich am besten eignet, die Poren anfänglich mit C zu verschließen und den Farbstoff nach Bestrahlung freizusetzen.

- ☐ $K_t \gg 1$
☐ $K_t \gg 1$ und $K_c \ll 1$
☐ $K_t / K_c \ll 1$
☐ $K_t \gg 1$ und $K_c \gg 1$
☐ $K_c \ll 1$

Das mit dem Farbstoff beladene Azobenzene-Kieselgel wird in der Ecke einer Küvette platziert (Abb. 6), sodass es sich nicht in der Lösung ausbreiten kann. Es wird dann mit einer Wellenlänge λ_1 bestrahlt, um die Freisetzung des Farbstoffs aus den Poren auszulösen (Abb. 5). Um diese Freisetzung mit Absorptionsspektroskopie zu verfolgen, messen wir die Absorbanz der Lösung bei einer Wellenlänge λ_2 .

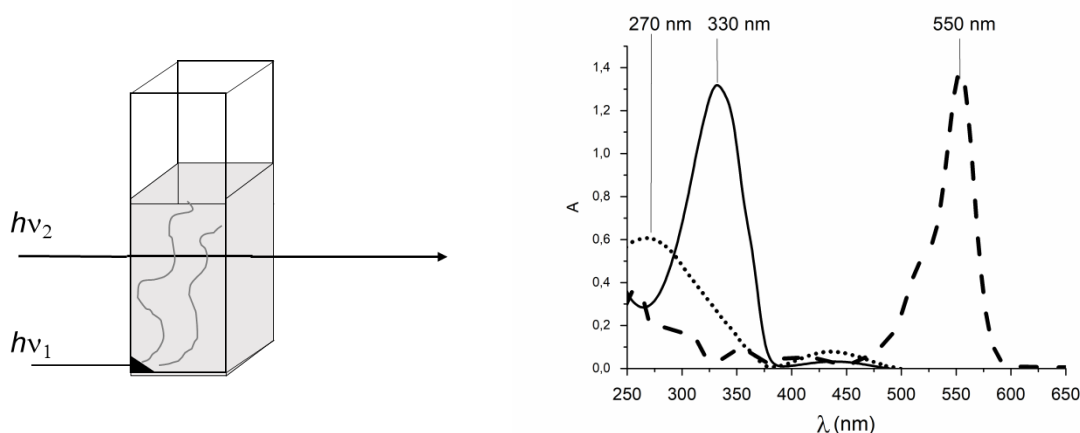


Abb. 6 – links: Experimenteller Aufbau um die Farbstofffreisetzung zu verfolgen. – rechts: Absorptionsspektren von *trans*-Azobenzene (durchgezogene Linie), *cis*-Azobenzene (gepunktete Linie) und Rhodamin B (gestrichelte Linie).

11. **Geben Sie** λ_1 an.

$\lambda_1 =$ nm

12. **Geben Sie** λ_2 an.

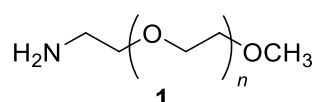
$\lambda_2 =$ nm

Aufgabe T6 8%	Frage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Gesamt
	max. Pkt.	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Punkte										

Aufgabe T6: Charakterisierung eines Block-Copolymers

Block-Copolymere, welche man durch Verknüpfung verschiedener Polymerblöcke erhält, haben einzigartige Eigenschaften, wie zum Beispiel die Fähigkeit zur Selbstassemblierung (*self-assembly*). In dieser Aufgabe wird die Synthese und Charakterisierung von solch einem Makromolekül untersucht.

Untersuchung des ersten Polymerblocks.



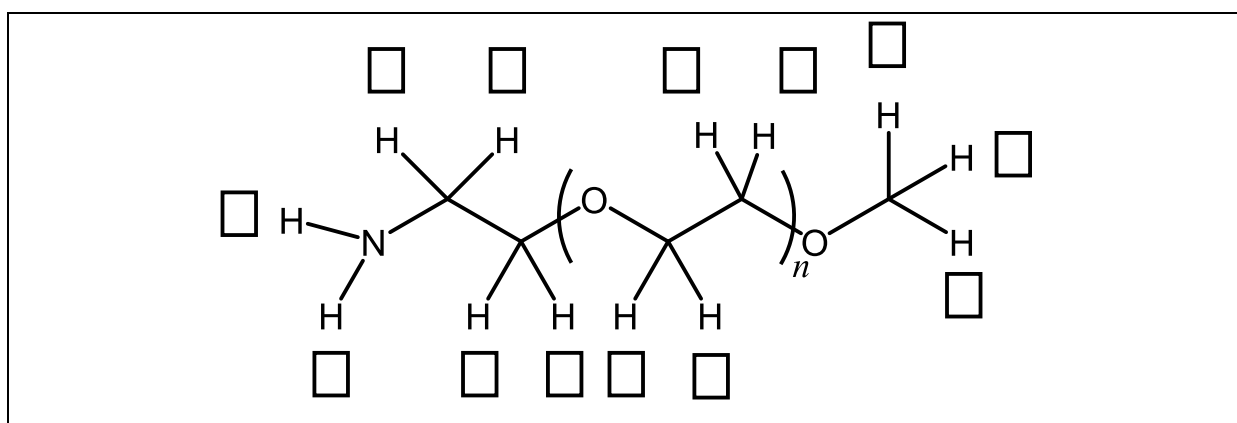
In diesem ersten Teil werden wir uns mit dem wasserlöslichen Homopolymer **1** (α -Methoxy- ω -aminopolyethylenglykol) beschäftigen.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **1** ($\text{DMSO}-d_6$, 60°C , 500 MHz) beinhaltet die folgenden Signale:

Index	δ (ppm)	Integral
a	2,7*	0,6
b	3,3	0,9
c	3,4	0,6
d	$\sim 3,5$	133,7

Tabelle 1. *In Anwesenheit von D_2O verschwindet das Signal bei 2,7 ppm.

1. **Ordnen** Sie die ^1H -NMR-Signale (a, b, c, d) aus Tabelle 1 jedem der Protonen zu.



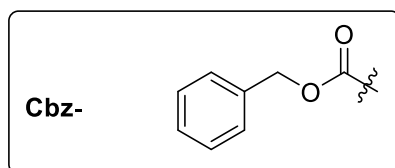
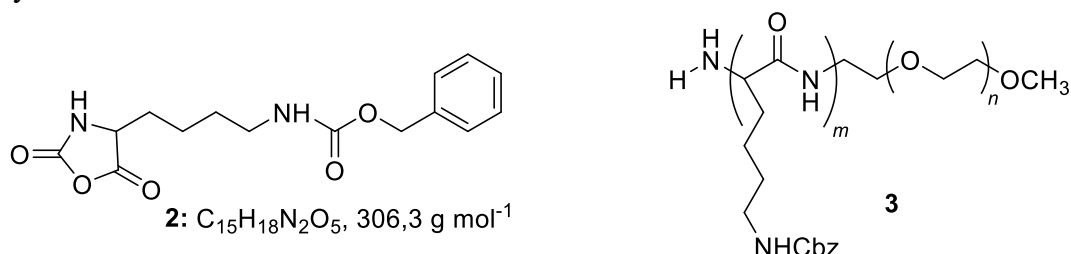
2. **Drücken** Sie den durchschnittlichen Polymerisationsgrad n als Funktion des Integrals $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ des NMR-Signals der monomeren Einheit (*repeating unit*) und des Integrals A_{OCH_3} der Methylendgruppe aus. **Berechnen** Sie n .

$$n =$$

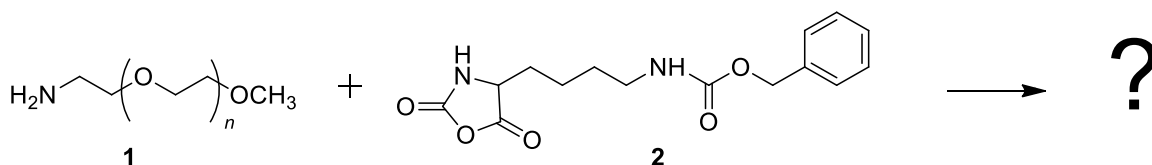
Falls sie n nicht berechnen konnten, nehmen Sie den Wert $n = 100$ für den Rest der Aufgabe an.

Untersuchung eines Diblock-Copolymers.

Die Synthese des zweiten Polymerblocks im Copolymer wird durch die Reaktion von **1** mit **2** (ϵ -(Benzyloxycarbonyl)-Lysin *N*-Carboxyanhydrid) durchgeführt. Dies führt zum Block-Copolymer **3**.

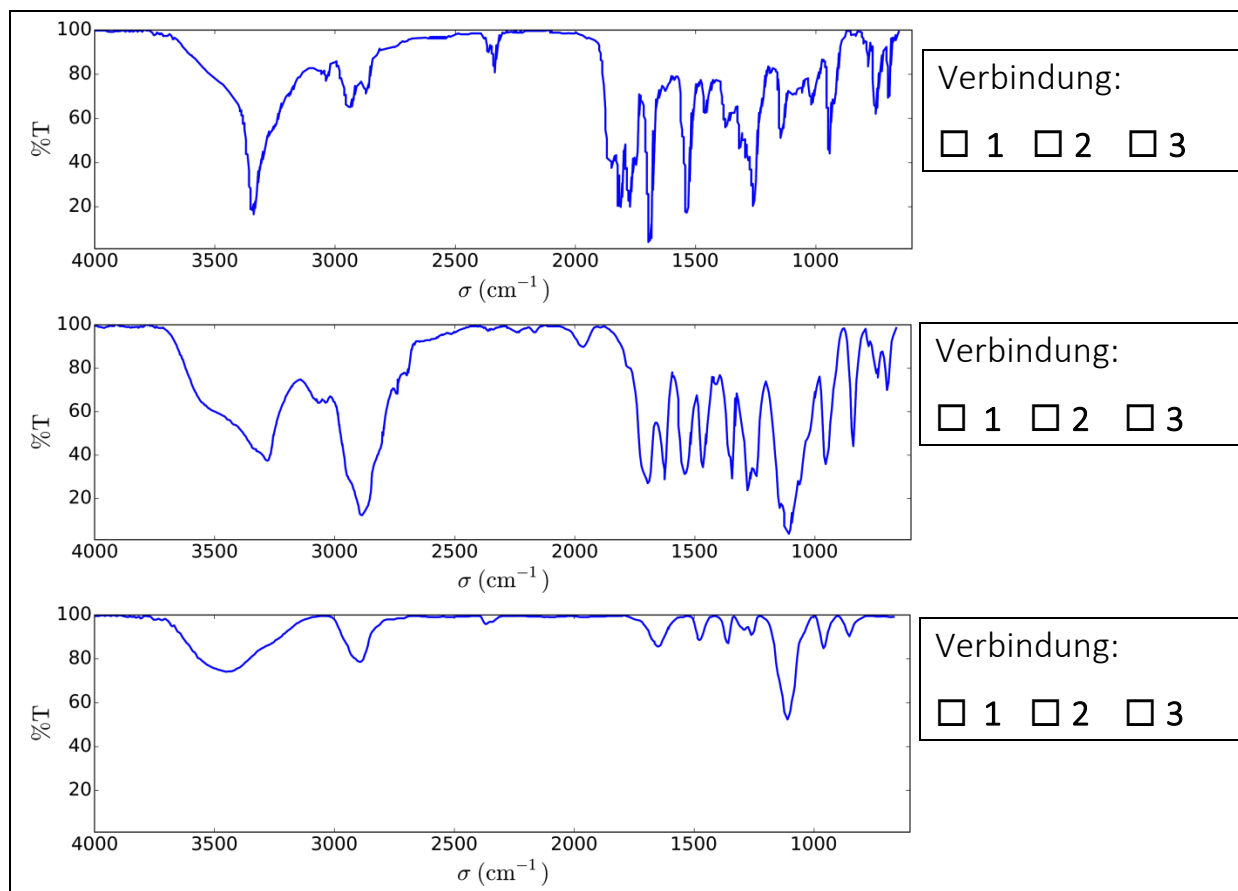


3. **Zeichnen** Sie die Struktur der Zwischenstufe, die im ersten Schritt der Addition von **1** zu **2** gebildet wird. Der zweite Schritt des Reaktionsmechanismus führt zur Bildung des Gases **G**. **Zeichnen** Sie dessen Struktur.



G:

4. Infrarotspektroskopische Messungen (IR) wurden durchgeführt um die Verbindungen zu charakterisieren. **Ordnen** Sie den drei IR-Spektren die Verbindungen **1**, **2** und **3** zu.



5. Das ^1H -NMR-Spektrum des Copolymers **3** (in $\text{DMSO-}d_6$, bei 60°C , 500 MHz) ist in Abbildung 1 dargestellt. **Berechnen** Sie das Zahlenmittel der Molmasse M_n mit Hilfe von n aus Aufgabe 2, sowie den Integralen einiger oder aller NMR-Signale (siehe Tabelle 2). **Zeichnen** Sie einen Kreis um die Gruppe(n) der Atome, die Sie in Ihre Berechnungen einbezogen haben, und **schreiben** Sie die entsprechenden Symbole (α , β ...) dazu.

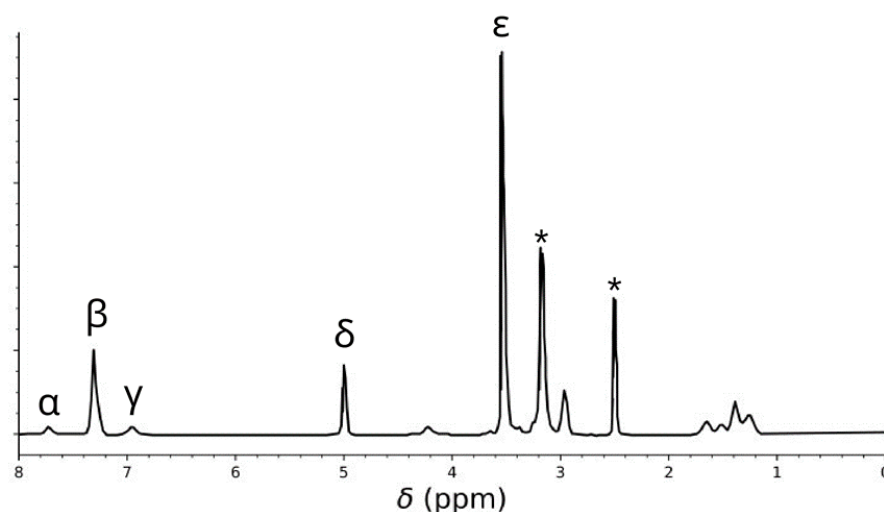
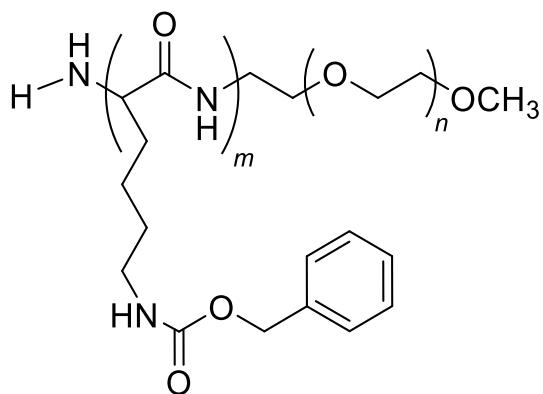


Tabelle 2

Signal	Integral
α	22,4
β	119
γ	23,8
δ	47,6
ϵ	622

Abb. 1 – Signale markiert mit * entsprechen dem Lösungsmittel und Wasser.



$$M_n = \quad \text{kg mol}^{-1}$$

Geben Sie ihre Antwort auf zwei Dezimalstellen genau an.

Diese Reaktion von **1** mit **2** führte zu den Copolymeren **3a** nach 20 h, **3b** nach 25 h und **3c** nach 30 h Reaktionszeit bei 40 °C. Die Ergebnisse der Größenausschlusschromatographie (size-exclusion chromatography, SEC) sind in Abb. 2 dargestellt.

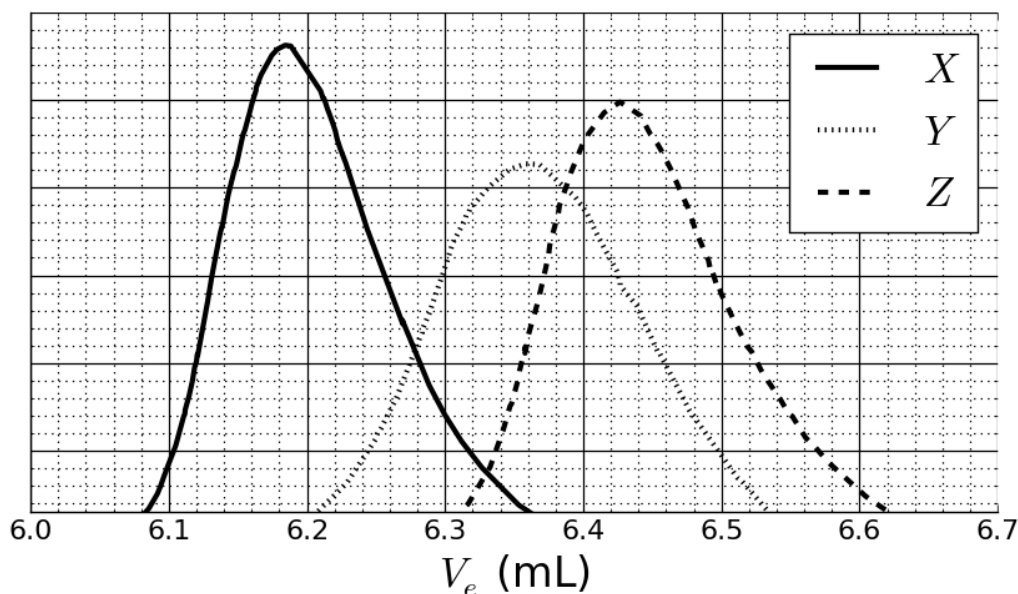


Abb. 2 – SEC Chromatogramme von **3a**, **3b** und **3c** als Funktion des Elutionsvolumens V_e .

6. **Ordnen** Sie die Signale in Abb. 2 den Copolymeren **3a**, **3b** und **3c** zu.

3a:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3b:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3c:	☐ X	☐ Y	☐ Z

Für die Kalibrierung wurde eine Mischung von Standardpolymeren mit bekannten Massen (3, 30, 130, 700 und 7000 kg mol⁻¹) verwendet (Abb. 3).

Der Logarithmus der Molmasse ist eine lineare Funktion des Elutionsvolumens V_e .

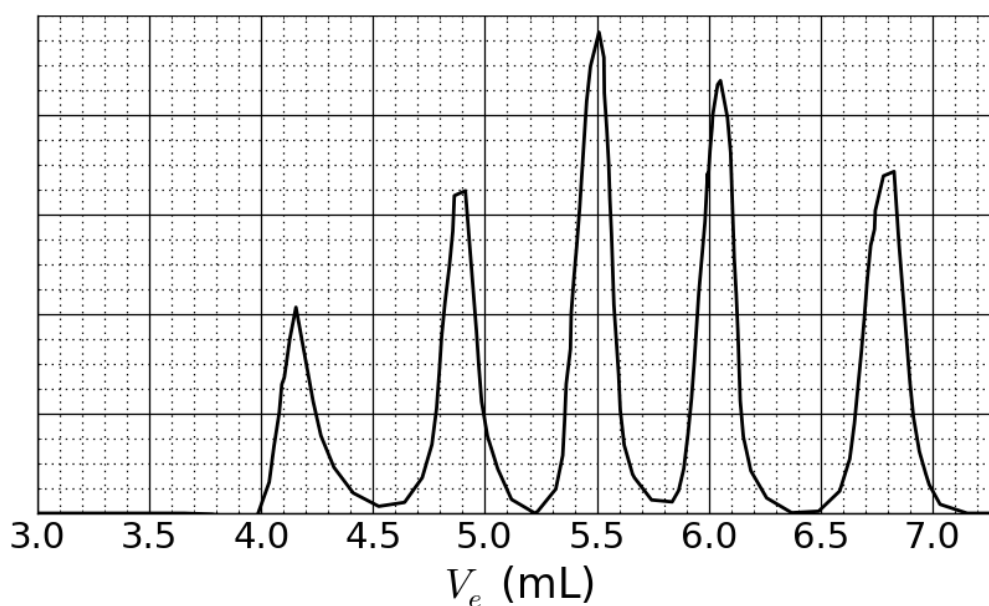
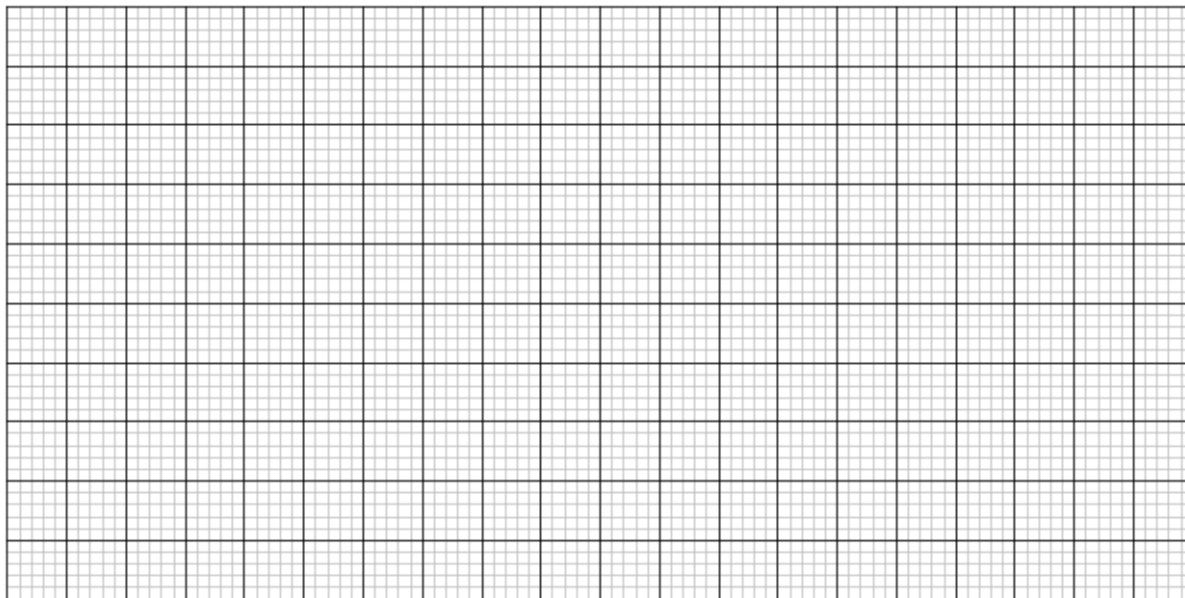


Abb. 3 – SEC Chromatogramm der Mischung der Standardpolymere.

7. **Bestimmen** Sie V_e des Signals von Polymer X basierend auf den SEC-Chromatogrammen (siehe Abb. 2 und 3) und benutzen Sie es, um den Polymerisationsgrad m des zweiten Blocks **abzuschätzen**. **Geben** Sie Ihre Berechnungen genau an; Sie dürfen einen Taschenrechner benutzen oder ein Diagramm zeichnen.

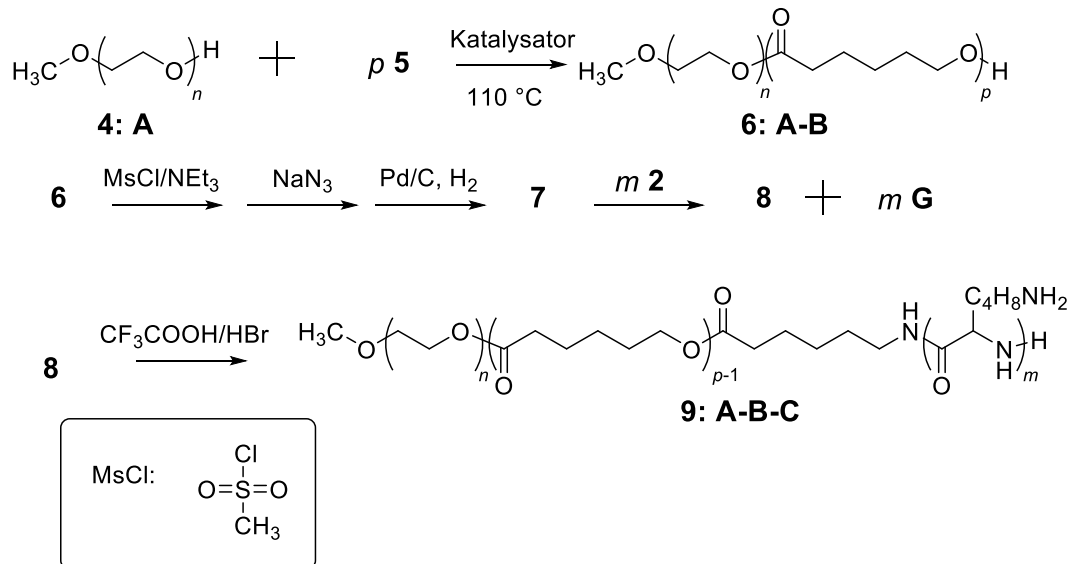
 $V_e =$

mL

 $m =$

Synthese eines Triblock-Copolymers

Für biologische Anwendungen, in denen Mizellen gebildet werden, kann das Triblock-Copolymer **9** durch die Einführung eines mittleren Polymerblocks **B** mit Monomer **5** synthetisiert werden:



8. **Zeichnen** Sie die Strukturen von **5**, **7** und **8**.

5 (keine Produkte außer **6: A-B** werden erhalten)

7 (im letzten Schritt wird ein Gas gebildet)

8

9. Amphiphile Block-Copolymere, wie **9: A-B-C**, können für medizinische Anwendungen gebraucht werden, da sie in Wasser ($\text{pH} = 7$) Mizellen bilden, welche als Wirkstoffträger (*drug carrier*) benutzt werden können. **Ordnen** Sie jedem Block des Block-Copolymers eine Eigenschaft zu. **Zeichnen** Sie eine Skizze solch einer Mizelle bestehend aus 4 Polymerketten.

A:	☐ hydrophob	☐ hydrophil	
B:	☐ hydrophob	☐ hydrophil	
C:	☐ hydrophob	☐ hydrophil	

A

B

C

Aufgabe T7: Ringrotation in einem [2]Catenan

Aufgabe T7 6%	Frage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Gesamt
	max. Pkt.	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	Punkte												

Der Nobelpreis für Chemie 2016 wurde J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart und B. L. Feringa „for the design and synthesis of molecular machines“ verliehen. Ein Beispiel für so ein System ist ein [2]Catenan, das aus ineinander geschlungenen (*interlocked*) Ringen besteht. In diesem Molekül besitzt ein Makrocyclus nur einen zweizähligen Phenanthrolin-Liganden. Der zweite Makrocyclus beinhaltet zwei Liganden: einen Phenanthrolin- sowie einen Terpyridin-Liganden (dreizählig). Von jedem Makrozyclus koordiniert jeweils ein Ligand zu einem zentralen Kupferion. Abhängig vom Oxidationszustand des Kupferions (+I oder +II) werden zwei unterschiedliche Konfigurationen gebildet (Abb. 1).

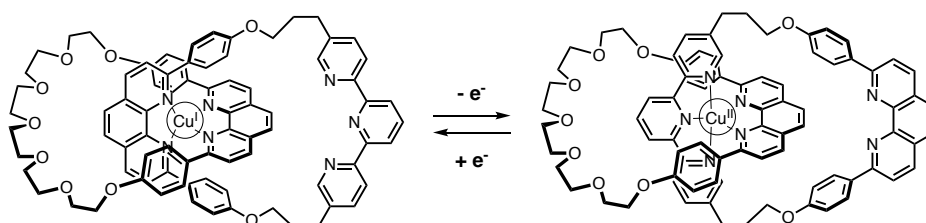
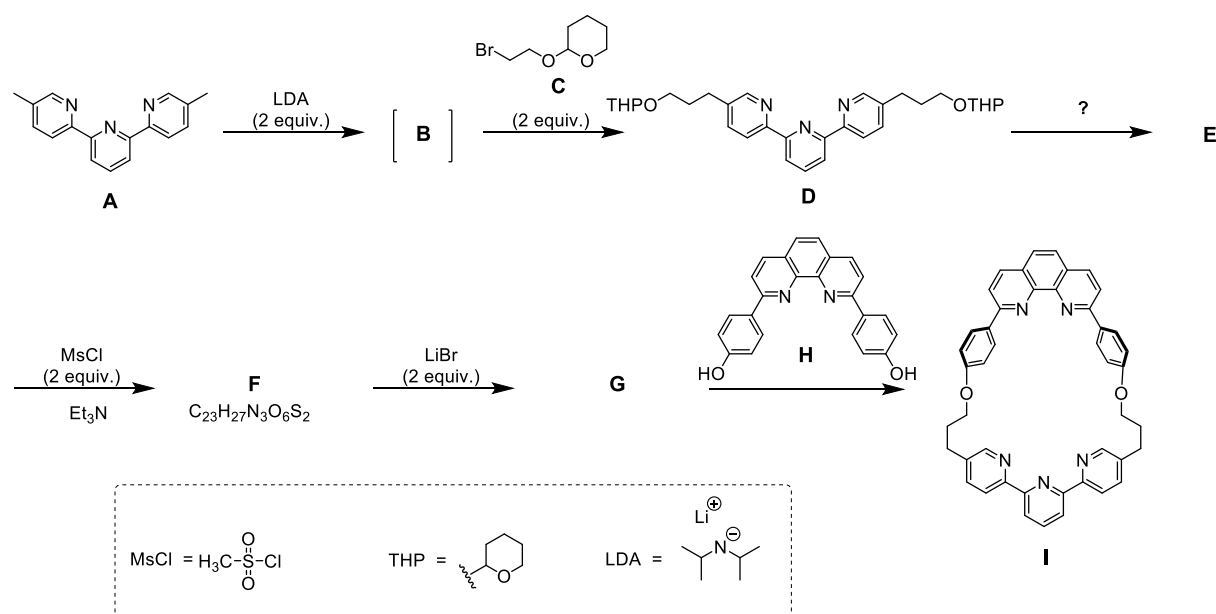


Abb. 1 – Ringkonfigurationen in einem [2]Catenan.

Der Makrocyclus wird wie folgt synthetisiert:



1. **Zeichnen** Sie die Struktur von **B**.

B

2. **Zeichnen** Sie die Strukturen von **E**, **F** und **G**.

E

F

G

3. **Wählen** Sie aus der folgenden Liste welche der Reaktionsbedingung(en) zu der Bildung von **E** aus **D** verwendet werden können.

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ H_2 , Pd/C , THF

4. In der Synthese führt der Einsatz von MsCl zur Bildung:

- ☐ einer Abgangsgruppe
- ☐ einer Schutzgruppe
- ☐ einer deaktivierenden Gruppe
- ☐ einer dirigierenden Gruppe

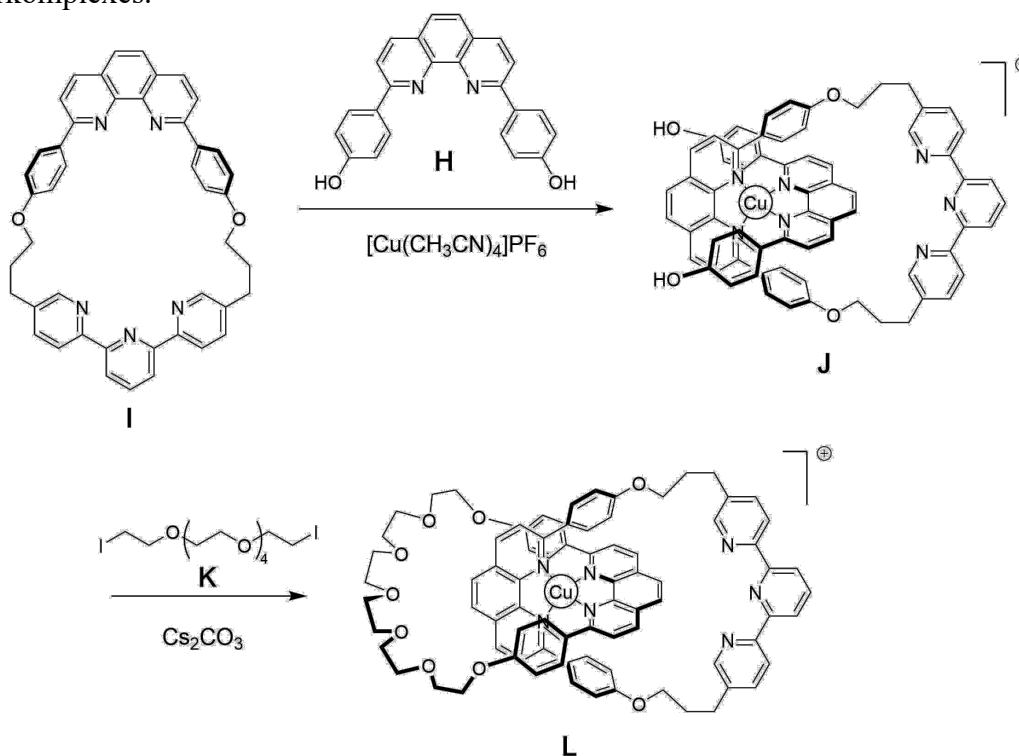
5. **G** wird in der Reaktion zwischen **F** und LiBr in Aceton gebildet. Diese Reaktion ist eine:

- ☐ elektrophile aromatische Substitution
- ☐ nucleophile aromatische Substitution
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **Zeichnen** Sie den Übergangszustand (in 3D; Keilstrichformel) des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Reaktion von **F** $\rightarrow$ **G**. Zeigen Sie nur ein Reaktionszentrum. Die Kohlenstoffhauptkette kann mit R abgekürzt werden.

Übergangszustand:

Die Synthese des [2]Catenans **L** beruht auf dem Templat-Effekt (template effect) eines Kupferkomplexes.



7. **Schreiben** Sie die vollständige Elektronenkonfiguration von Cu(0) im Grundzustand auf. Geben Sie die Oxidationszahl von Cu im Komplex **J** an und schreiben Sie die Elektronenkonfiguration vom freien Kupferion (aus **J**) auf.

Elektronenkonfiguration von Cu(0):

Oxidationszahl von Cu in **J**:

Elektronenkonfiguration von Cu in **J**:

8. **Wählen** Sie die Geometrie um das Kupferion in **L** aus. **Zeichnen** Sie die Energieniveaus des Kupferzentrums im Kristallfeld unter Annahme einer idealen Geometrie der Liganden. **Befüllen** Sie das Orbitaldiagramm. **Geben** Sie den Maximalwert des Spins (S) dieses Komplexes an.

Die Geometrie um Cu in **L** ist:

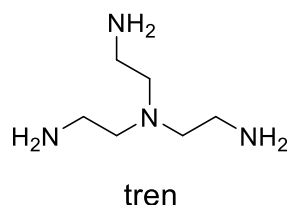
- ☐ oktaedrisch
☐ tetraedrisch
☐ quadratisch planar
☐ trigonal bipyramidal

Aufspaltung und Füllung der d-Orbitale:

$$S =$$

9. **Wählen** Sie aus der folgenden Liste, welche Verbindung(en) das Kupferion aus **L** entfernen können, um das freie [2]Catenan zu erhalten:

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



Im [2]Catenan **L**, kann das Kupferion in zwei verschiedenen Oxidationszuständen (+I oder +II) vorliegen, wobei jeweils eine unterschiedliche Koordinationsgeometrie vorliegt (jeweils vier- oder fünf-koordiniert für +I oder +II).

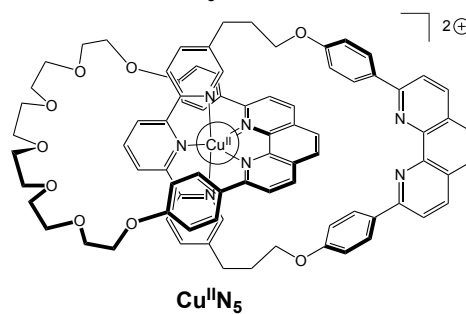
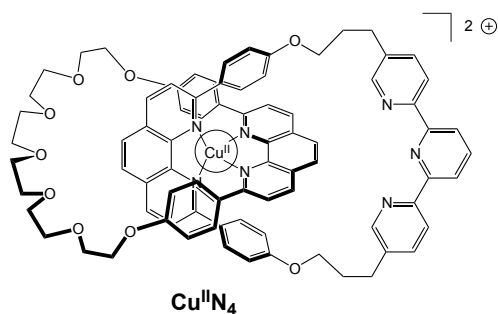
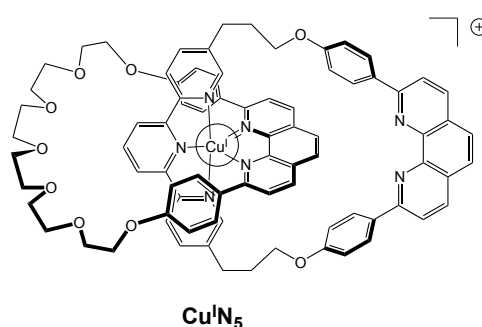
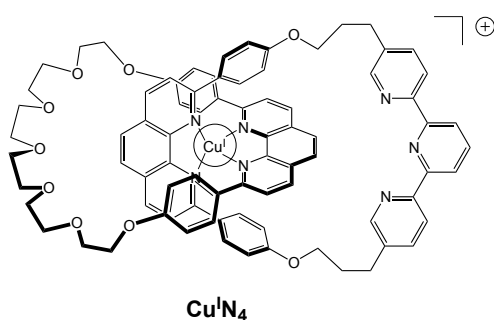


Abb. 2 – Verschiedene Konfigurationen des [2]Catenans **L**.

Die Stabilität von Cu(I)-Komplexen kann durch Vergleich ihrer Elektronenkonfigurationen mit denen eines Edelgases abgeleitet werden.

10. **Füllen** Sie die Lücken mit Zahlen sowie ein Kästchen mit einem Kreuz:

Der $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ Komplex hat ... Elektronen in der Koordinationssphäre des Metalls.

Der $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ Komplex hat ... Elektronen in der Koordinationssphäre des Metalls.

Der $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ Komplex ist ☐ mehr / ☐ weniger stabil als der $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ Komplex.

11. **Schreiben** Sie in die großen Kästchen die Abkürzungen der relevanten Komplexe (siehe Abb. 2) und vervollständigen Sie die Sequenz, indem Sie in die gestrichelten Kästchen die folgendne Symbole richtig **einsetzen**:

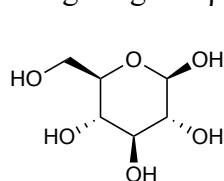
gestrichelte Kästen:  (Rotation); $+e^-$; $-e^-$.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$	→	
↑		↓
	←	

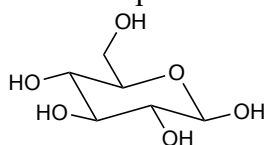
Aufgabe	Frage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Gesamt
T8 6%	max. Pkt.	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Punkte																

Aufgabe T8: Identifikation und Synthese von Inositolen

Für diese Aufgabe werden „Keilstrichformel“ und „Sesselkonformation“ wie folgt definiert – hier gezeigt für β -Glucose – entsprechend folgender Abbildung:



3D structure



Keilstrichformel und Sesselkonformation

Inositole sind Cyclohexan-1,2,3,4,5,6-hexaole. Einige dieser 6-gliedrigen Carbocyclen, insbesondere das *myo*-Inositol, sind in vielen biologischen Prozesse involviert.

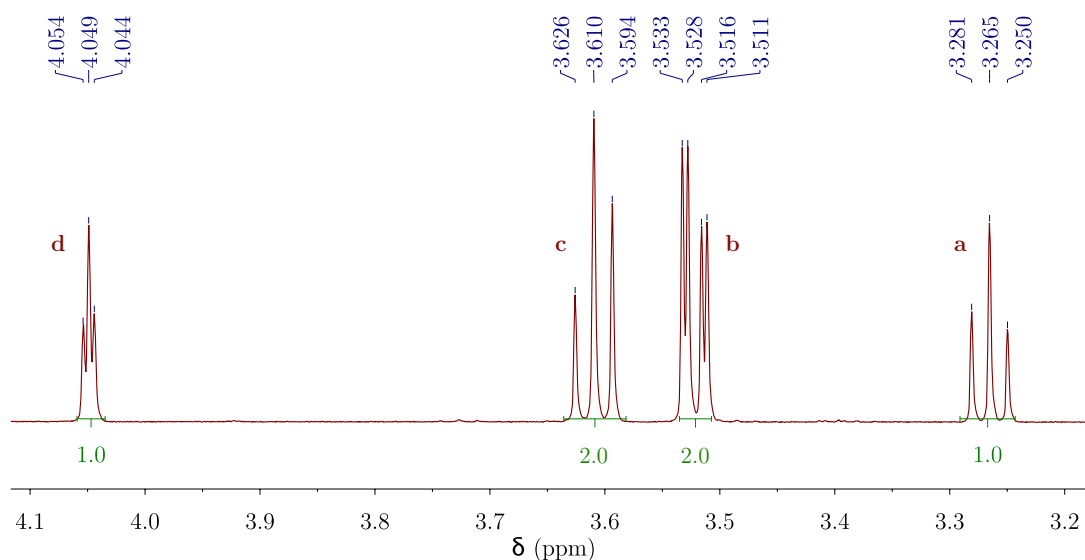
Struktur von *myo*-Inositol

1. **Zeichnen** Sie die Strukturformel von Inositol ohne Berücksichtigung der Stereochemie.

Die Inositol-Familie beinhaltet 9 unterschiedliche Stereoisomere, darunter auch Enantiomere.

2. **Zeichnen** Sie alle Keilstrichformeln der optisch aktiven Stereoisomere.

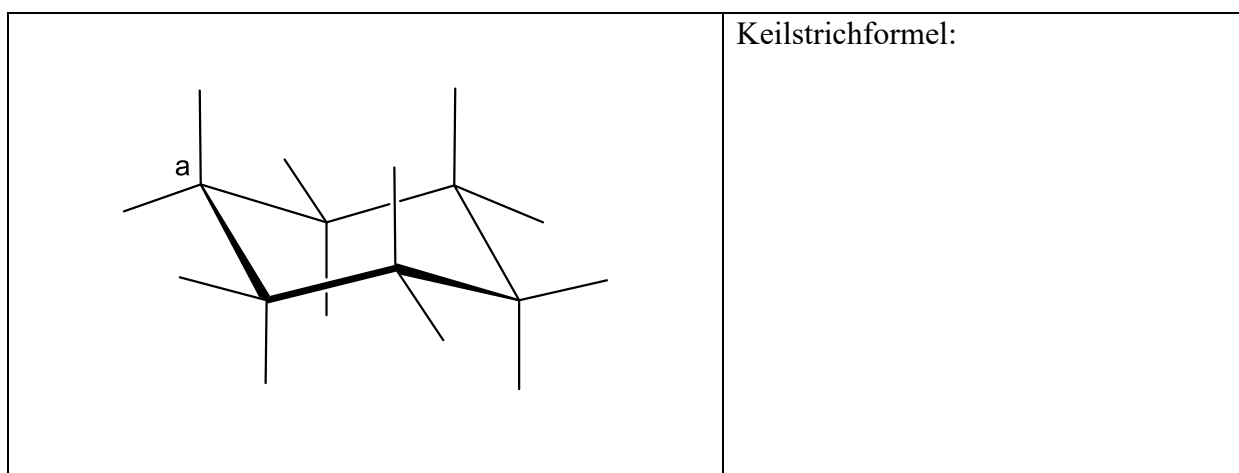
Im Folgenden wird die Struktur des sogenannten *myo*-Inositols untersucht. Nur ein Sesselkonformer tritt hauptsächlich auf. Dessen Struktur kann mittels ^1H -NMR-Spektroskopie abgeleitet werden. Das nachfolgende Spektrum wurde bei 600 MHz in D_2O gemessen. Außerhalb des gezeigten Bereichs wurden keine weiteren Signale gefunden. Die Integrale sind unterhalb des Spektrums angegeben.



3. **Geben** Sie die Summenformel der Hauptverbindung (abgeleitet von myo-Inositol) der Probe an, welche mit der Anzahl der gemessenen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum übereinstimmt.

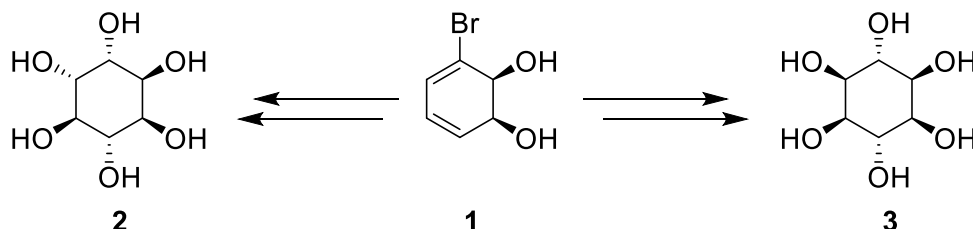
4. **Geben** Sie die Anzahl der Symmetrieebenen des Moleküls an, basierend auf der Anzahl und Integrale der Protonensignale.

5. **Vervollständigen** Sie die folgende Sesselkonformation der stabilsten Konformation des myo-Inositols. **Kennzeichnen** Sie anschließend jedes Proton mit dem zugehörigen Buchstaben (**a**, **b**, **c** oder **d**) in Übereinstimmung mit dem gegebenen NMR-Spektrum. Proton **a** muss am Kohlenstoff-Atom **a** in der folgenden Darstellung repräsentiert sein. **Zeichnen** Sie die Keilstrichformel.



Synthese von Inositolen

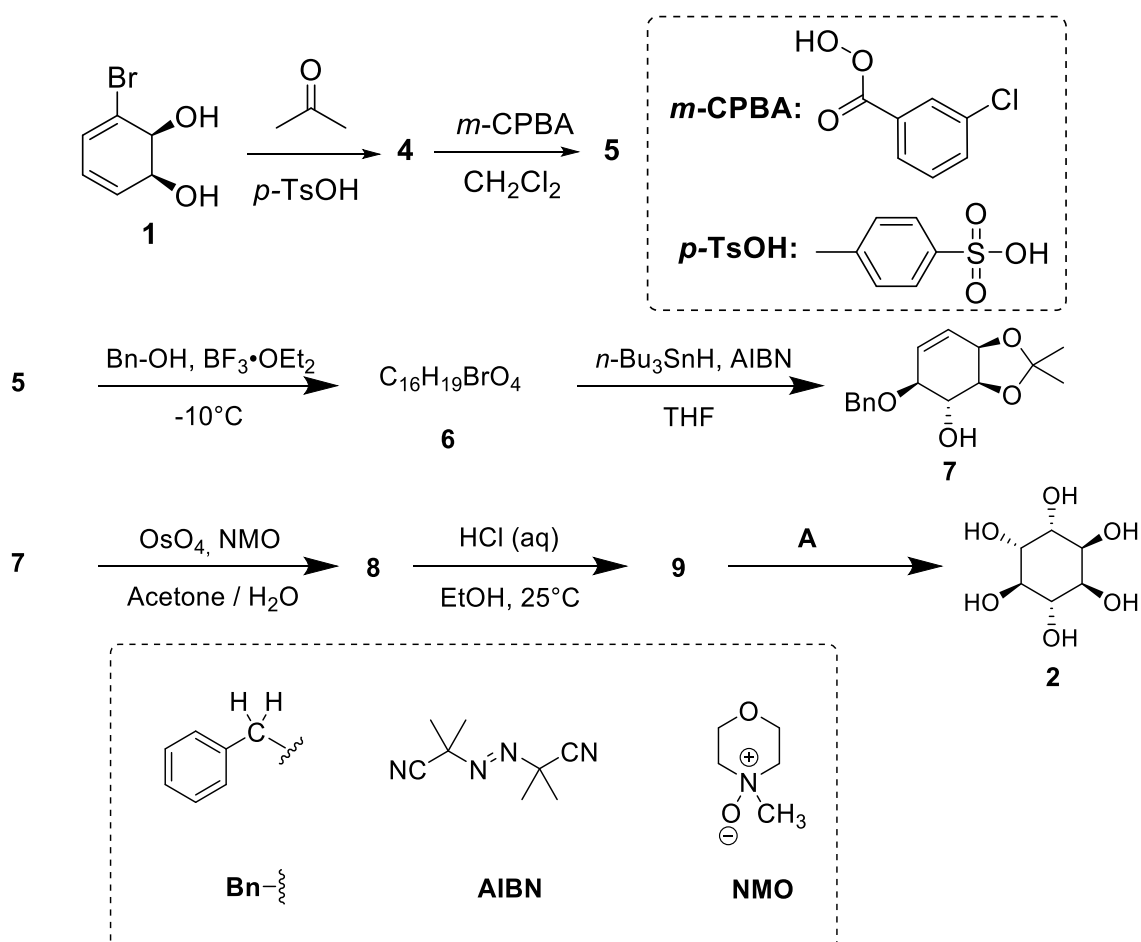
Für medizinische Anwendungen ist es erforderlich, einige Inositol-Phosphate in größerer Menge zu synthetisieren. Wir untersuchen die Synthese von Inositol **2** ausgehend von Bromdiol **1**.



6. **Wählen** Sie die korrekte(n) stereochemische(n) Beziehung(en) zwischen Verbindung **2** und **3** aus.

- ☐ Enantiomere
☐ Epimere
☐ Diastereomere
☐ Atropoisomere

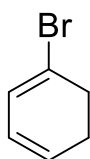
Inositol **2** kann in 7 Schritten aus Verbindung **1** hergestellt werden.



7. **Zeichnen** Sie die Keilstrichformel von Verbindung **4**.

4

8. Die Reaktion, die zu Verbindung **5** führt, findet an der Doppelbindung mit der höchsten Elektronendichte statt. Betrachten Sie die unten angegebene Struktur von 1-Bromcyclohexa-1,3-dien, die eine Teilstruktur von Verbindung **4** ist. **Kreisen** Sie jene Doppelbindung mit der höchsten Elektronendichte ein. **Stellen** Sie alle durch Brom verursachten elektronischen Effekte in eigenen Strukturen dar.



9. **Zeichnen** Sie die Keilstrichformel des hauptsächlich gebildeten Diastereomers **5**.

5

10. **Geben** Sie die Gesamtzahl an Stereoisomeren von **5** an, die aus enantiomerenreinem **1** durch diese Synthese zugänglich sind.

11. Für den Schritt **5** → **6**, kann ein weiteres Produkt (**6'**) mit gleicher Summenformel gebildet werden. Zeichnen Sie die Keilstrichformeln von **6** und **6'**.

6

6'

12. **Zeichnen** Sie die Keilstrichformeln der hauptsächlich gebildeten Diastereomere **8** und **9**.

8	9
----------	----------

13. **Wählen** Sie die richtigen Bedingungen **A** aus, um Verbindung **2** zu erhalten.

- ☐ H₂, Pd/C
- ☐ K₂CO₃, HF
- ☐ HCOOH, H₂O
- ☐ BF₃·OEt₂

14. Wenn Verbindung **1** kein Brom enthält, führt die Synthese zu einem Stereoisomer von **2**. Zeichnen Sie die Keilstrichformel dieses Stereoisomers unter der Voraussetzung einer unveränderten Stereoselektivität aller Reaktionen und der Bildung nach dem gezeigten Syntheschema für Verbindung **2**. Geben Sie die stereochemische Beziehung zu **2** an.

-
- ☐ Enantiomere
 - ☐ Epimere
 - ☐ Diastereoisomere
 - ☐ Atropoisomere

15. **Wählen** Sie jene Schritte aus, bei der während der Synthese von **2** aus **1** Schutzgruppen oder dirigierende Gruppen entfernt bzw. gespalten werden.

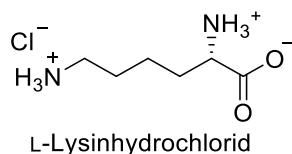
- ☐ **1** → **4**
 - ☐ **4** → **5**
 - ☐ **5** → **6**
 - ☐ **6** → **7**
 - ☐ **7** → **8**
 - ☐ **8** → **9**
 - ☐ **9** → **2**

Aufgabe	Frage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Gesamt
T9	max. Pkt.	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
7%	Punkte														

Aufgabe T9: Synthese von Levobupivacain

Teil I.

Das Lokalanästhetikum Bupivacain (Handelsname Marcaine) wird von der Weltgesundheitsorganisation als essentielles Medikament geführt. Obwohl bewiesen ist, dass ein Enantiomer, das Levobupivacain, weniger kardiotoxisch und damit sicherer als das Racemat ist, wird das Medikament aktuell als Racemat eingesetzt. Levobupivacain kann ausgehend von der natürlichen Aminosäure *L*-Lysin hergestellt werden.



1. **Bestimmen** Sie die absolute Konfiguration des stereogenen Zentrums in *L*-Lysin und **begründen** Sie Ihre Antwort indem Sie die Substituenten nach ihrer Priorität ordnen.

Konfiguration:	Priorität 1 > 2 > 3 > 4:
☐ <i>R</i> ☐ <i>S</i>	

2. Der Stereodeskriptor in *L*-Lysin-Hydrochlorid bezieht sich auf die relative Konfiguration. **Wählen** Sie alle korrekten Aussagen aus:

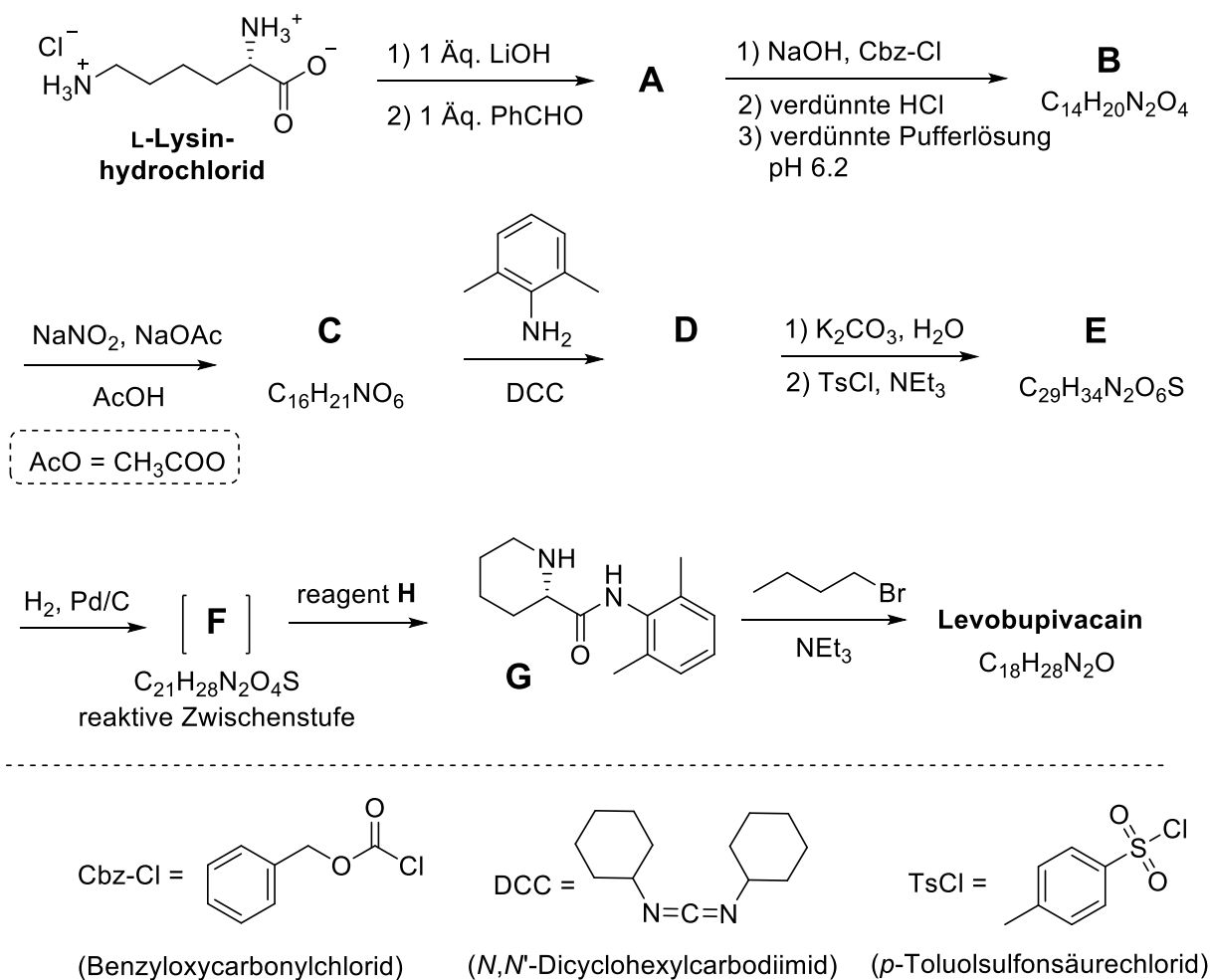
- ☐ Alle natürlichen *L*-Aminosäuren sind linksdrehend
☐ Natürliche *L*-Aminosäuren können linksdrehend oder rechtsdrehend sein.
☐ Alle natürlichen *L*-Aminosäuren sind (*S*).
☐ Alle natürlichen *L*-Aminosäuren sind (*R*).

Häufig soll nur eine Aminogruppe in *L*-Lysin reagieren. Ein Cu^{2+} -Salz wird im wässrigen Überschuss mit Hydroxid-Ionen versetzt, um selektiv die Reaktivität einer Aminogruppe zu maskieren. Nachdem der Komplex gebildet wurde, steht nur die nicht komplexierte NH_2 -Gruppe zur Reaktion zur Verfügung.

3. **Zeichnen** Sie die Struktur des Kupfer-Komplexes unter der Annahme, dass *L*-Lysin als zweizähniger Ligand agiert und 2 Moleküle von *L*-Lysin ein Cu^{2+} -Ion in der Anwesenheit von Hydroxid-Ionen komplexiert.

Komplex

In der Synthese von Levobupivacain reagiert dieselbe Aminogruppe, auch ohne Verwendung des Cu^{2+} -Salzes.



Ab hier können Sie die vorgeschlagenen Abkürzungen vom obigen Schema verwenden.

4. **Zeichnen** Sie die Strukturformel der Verbindung **A** unter Berücksichtigung der Stereochemie.

A

5. Wählen Sie die richtige(n) Antwort(en) aus – die Umsetzung von L-Lysin zu Verbindung **A** ist...

- ☐ eine enantioselektive Reaktion.
☐ eine enantiospezifische Reaktion.
☐ eine regioselektive Reaktion.

6. **Zeichnen** Sie die Strukturformeln der Verbindungen **B-F** unter Berücksichtigung der korrekten Stereochemie.

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$	C $C_{16}H_{21}NO_6$
D	E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$
F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$	

7. Was ist die Rolle von DCC in der Reaktion **C** $\rightarrow$ **D**?

- ☐ Schutzgruppe des Amins.
☐ Schutzgruppe des Alkohols.
☐ Aktivierungsreagenz für Bildung des Amids.

8. TsCl ermöglicht in der Synthese eine ...

- ☐ nucleophile Substitution einer Aminogruppe.
- ☐ elektrophile Substitution einer Aminogruppe.
- ☐ nucleophile Substitution einer Alkoholgruppe.
- ☐ elektrophile Substitution einer Alkoholgruppe.

9. **Kreuzen** Sie alle möglichen Reagenzien an, die als Reagenz **H** verwendet werden können.

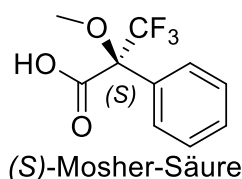
- | | |
|---|---|
| ☐ verd. HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ verd. KMnO ₄ | ☐ verd. NaOH |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

10. **Zeichnen** Sie die Struktur von Levobupivacain unter Berücksichtigung der korrekten Stereochemie.

Levobupivacain C₁₈H₂₈N₂O

Teil II.

Die Synthese von Levobupivacain erfordert den Einsatz von enantiomerenreinem *L*-Lysin. Eine gängige Methode zur Überprüfung der Enantiomerenreinheit von Aminosäuren ist die Umsetzung zu Amiden mit Mosher-Säure (siehe Struktur unten).



11. **Zeichnen** Sie die Struktur des gebildeten Amids, das bei der Reaktion der α -Aminogruppe von *L*-Lysin mit (S)-Mosher-Säure, entsteht. Zeigen Sie eindeutig die Stereochemie der chiralen Zentren.

12. **Wie viele Produkte** werden bei der Umsetzung von racemischem Lysin und (S)-Mosher-Säure erwartet (nehmen Sie an, dass nur die α -Aminogruppe des Lysins derivatisiert wird).

- ☐ zwei Diastereomere
☐ vier Diastereomere
☐ eine racemische Mischung aus zwei Enantiomeren
☐ vier Verbindungen: zwei Enantiomere und zwei Diastereomere

13. Wählen Sie die Methode(n), die zur quantitativen Bestimmung der Enantiomerenreinheit von Lysin nach der Derivatisierung mit Mosher-Säure verwendet werden kann/können.

- ☐ NMR-Spektroskopie
☐ Flüssigkeitschromatografie
☐ Massenspektrometrie
☐ UV-Vis-Spektroskopie