



# Theoretical Problems

44th International  
Chemistry Olympiad  
July 26, 2012  
United States  
of America

# Instruktionen

- Schreiben Sie Ihren Namen und Ihren Code auf jede Seite.
- Die Klausur hat 49 Seiten und beinhaltet **8** Aufgaben und ein Periodensystem.
- Sie haben für das Lösen der Aufgaben 5 Stunden Zeit. **Beginnen** Sie erst, wenn das **START-Zeichen** gegeben wird.
- Verwenden Sie nur den Kugelschreiber und den Rechner, die zur Verfügung gestellt wurden. Kein Bleistift.
- Alle Resultate müssen in die dafür vorgesehenen Kästchen geschrieben werden. Alles andere wird nicht bewertet. Verwenden Sie die Rückseiten als Notizpapier.
- Schreiben Sie relevante Berechnungen in die vorgesehenen Kästchen. Punkte werden nur vergeben, wenn Ihre Arbeit klar gezeigt und nachvollziehbar ist.
- Wenn Sie die Prüfung beendet haben, geben Sie Ihre Blätter in die vorbereiteten Umschläge. Kleben Sie diese nicht zu.
- Sie müssen Ihre Arbeit **beenden**, wenn das **STOP-Zeichen** gegeben wird.
- Verlassen Sie Ihren Platz erst, wenn die Aufsichtsperson die Erlaubnis gegeben hat.
- Die offizielle englische Version dieser Prüfung steht bei Unklarheiten auf Anfrage zur Verfügung.

# Physikalische Konstanten, Formeln und Gleichungen

Avogadrokonstante,  $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmannkonstante,  $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Allgemeine Gaskonstante,  $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Lichtgeschwindigkeit,  $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Planck'sches Wirkungsquantum,  $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Elektronenmasse,  $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Standarddruck,  $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Atmosphärendruck,  $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Nullpunkt der Celsiusskala,  $273.15 \text{ K}$

1 Nanometer ( $nm$ ) =  $10^{-9} \text{ m}$

1 Picometer ( $pm$ ) =  $10^{-12} \text{ m}$

Kreisgleichung,  $x^2 + y^2 = r^2$

Kreisfläche,  $\pi r^2$

Kreisumfang,  $2\pi r$

Kugelvolumen,  $4\pi r^3/3$

Kugeloberfläche,  $4\pi r^2$

Bragg'sche Gleichung für Röntgendiffraktion:  $\sin \theta = n\lambda/2d$

Name: \_\_\_\_\_ Code: LIE

1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13		14		15		16		17		18																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																					
1	1,00794 H 0,28	3	6,941 Li	11	22,9898 Na	19	39,0983 K	27	58,9332 Co	35	69,723 Ga	43	85,4678 Rb	51	101,07 Ru	59	122,067 Zn	67	150,9198 Eu	75	187,034 Ir	83	200,5924 Hg	91	223,0185 Fr	99	269,1015 No	107	348,078 Lu	115	400,944 Nh	123	483,9418 Nh	131	563,7744 Nh	139	644,9338 Nh	147	729,1099 Nh	155	810,9122 Nh	163	896,4832 Nh	171	983,4472 Nh	179	1071,5023 Nh	187	1161,4825 Nh	195	1252,6084 Nh	203	1345,5059 Nh	211	1439,7012 Nh	219	1535,1063 Nh	227	1631,7219 Nh	235	1729,4498 Nh	243	1829,2896 Nh	251	1929,3328 Nh	259	2030,4899 Nh	267	2132,7644 Nh	275	2237,3563 Nh	283	2343,8037 Nh	291	2451,9065 Nh	299	2562,0749 Nh	307	2673,4088 Nh	315	2786,1641 Nh	323	2900,1818 Nh	331	3019,5608 Nh	339	3140,2218 Nh	347	3266,035 Nh	355	3392,9239 Nh	363	3543,0629 Nh	371	3696,5472 Nh	379	3853,6858 Nh	387	4014,4877 Nh	395	4178,7501 Nh	403	4345,342 Nh	411	4524,9114 Nh	419	4708,2873 Nh	427	4884,6063 Nh	435	5062,7084 Nh	443	5245,1408 Nh	451	5426,6937 Nh	459	5615,3665 Nh	467	5812,2791 Nh	475	6016,1284 Nh	483	6222,8437 Nh	491	6435,5251 Nh	500	6655,3318 Nh	508	6883,2731 Nh	516	7117,2702 Nh	524	7357,4331 Nh	532	7601,7829 Nh	540	7856,3407 Nh	548	8111,1165 Nh	556	8376,2804 Nh	564	8641,5325 Nh	572	8917,1968 Nh	580	9193,0034 Nh	588	9479,4225 Nh	596	9766,3741 Nh	604	10063,9174 Nh	612	10362,5717 Nh	620	10662,3474 Nh	628	10972,3646 Nh	636	11283,5624 Nh	644	11605,0108 Nh	652	11927,7299 Nh	660	12253,6574 Nh	668	12601,9044 Nh	676	12952,4009 Nh	684	13305,1771 Nh	692	13660,4241 Nh	700	14018,2124 Nh	708	14388,4759 Nh	716	14760,2744 Nh	724	15153,6781 Nh	732	15531,2531 Nh	740	15911,2294 Nh	748	16293,6261 Nh	756	16678,4044 Nh	764	17055,5134 Nh	772	17434,8731 Nh	780	17817,5134 Nh	788	18202,4534 Nh	796	18589,6034 Nh	804	18969,0034 Nh	812	19350,6734 Nh	820	19733,6434 Nh	828	20119,0334 Nh	836	20508,7834 Nh	844	20899,8334 Nh	852	21292,7134 Nh	860	21678,4534 Nh	868	22065,9434 Nh	876	22455,3334 Nh	884	22843,6234 Nh	892	23232,8534 Nh	900	23624,0734 Nh	908	24016,3034 Nh	916	24411,5734 Nh	924	24808,7534 Nh	932	25208,0834 Nh	940	25609,5134 Nh	948	26012,0534 Nh	956	26417,6834 Nh	964	26824,4434 Nh	972	27233,3034 Nh	980	27643,9134 Nh	988	28056,4234 Nh	996	28471,8834 Nh	1004	28889,4434 Nh	1012	29309,6534 Nh	1020	29749,5134 Nh	1028	30191,0434 Nh	1036	30634,0934 Nh	1044	31078,8434 Nh	1052	31529,8434 Nh	1060	31983,0434 Nh	1068	32438,5934 Nh	1076	32895,4434 Nh	1084	33354,6434 Nh	1092	33817,4434 Nh	1100	34286,3434 Nh	1108	34713,0934 Nh	1116	35146,6434 Nh	1124	35568,2434 Nh	1132	35988,8434 Nh	1140	36407,9434 Nh	1148	36835,6434 Nh	1156	37271,9434 Nh	1164	37705,9934 Nh	1172	38147,7434 Nh	1180	38587,2434 Nh	1188	39034,5434 Nh	1196	39479,5934 Nh	1204	39932,9434 Nh	1212	40384,4434 Nh	1220	40843,9434 Nh	1228	41300,9434 Nh	1236	41765,4434 Nh	1244	42228,4434 Nh	1252	42698,9434 Nh	1260	43177,9434 Nh	1268	43645,4434 Nh	1276	44121,4434 Nh	1284	44593,9434 Nh	1292	45054,4434 Nh	1300	45513,9434 Nh	1308	45981,4434 Nh	1316	46446,9434 Nh	1324	46919,4434 Nh	1332	47399,9434 Nh	1340	47880,4434 Nh	1348	48362,9434 Nh	1356	48847,4434 Nh	1364	49334,9434 Nh	1372	49814,4434 Nh	1380	50296,9434 Nh	1388	50781,4434 Nh	1396	51268,9434 Nh	1404	51758,4434 Nh	1412	52250,9434 Nh	1420	52735,4434 Nh	1428	53222,9434 Nh	1436	53712,4434 Nh	1444	54204,9434 Nh	1452	54699,4434 Nh	1460	55196,9434 Nh	1468	55696,4434 Nh	1476	56198,9434 Nh	1484	56703,4434 Nh	1492	57210,9434 Nh	1500	57720,4434 Nh	1508	58232,9434 Nh	1516	58747,4434 Nh	1524	59264,9434 Nh	1532	59784,4434 Nh	1540	60306,9434 Nh	1548	60831,4434 Nh	1556	61358,9434 Nh	1564	61888,4434 Nh	1572	62420,9434 Nh	1580	62945,4434 Nh	1588	63472,9434 Nh	1596	64002,4434 Nh	1604	64534,9434 Nh	1612	65069,4434 Nh	1620	65607,4434 Nh	1628	66147,9434 Nh	1636	66690,4434 Nh	1644	67236,4434 Nh	1652	67784,9434 Nh	1660	68335,4434 Nh	1668	68889,4434 Nh	1676	69445,4434 Nh	1684	70004,4434 Nh	1692	70566,4434 Nh	1700	71131,4434 Nh	1708	71709,4434 Nh	1716	72290,4434 Nh	1724	72874,4434 Nh	1732	73461,4434 Nh	1740	74052,4434 Nh	1748	74646,4434 Nh	1756	75243,4434 Nh	1764	75843,4434 Nh	1772	76446,4434 Nh	1780	77052,4434 Nh	1788	77661,4434 Nh	1796	78273,4434 Nh	1804	78888,4434 Nh	1812	79506,4434 Nh	1820	80127,4434 Nh	1828	80751,4434 Nh	1836	81378,4434 Nh	1844	82008,4434 Nh	1852	82641,4434 Nh	1860	83277,4434 Nh	1868	83916,4434 Nh	1876	84558,4434 Nh	1884	85203,4434 Nh	1892	85851,4434 Nh	1900	86502,4434 Nh	1908	87156,4434 Nh	1916	87813,4434 Nh	1924	88473,4434 Nh	1932	89136,4434 Nh	1940	89802,4434 Nh	1948	90471,4434 Nh	1956	91143,4434 Nh	1964	91818,4434 Nh	1972	92496,4434 Nh	1980	93177,4434 Nh	1988	93861,4434 Nh	1996	94548,4434 Nh	2004	95238,4434 Nh	2012	95931,4434 Nh	2020	96627,4434 Nh	2028	97326,4434 Nh	2036	98028,4434 Nh	2044	98733,4434 Nh	2052	99441,4434 Nh	2060	100152,4434 Nh	2068	100866,4434 Nh	2076	101583,4434 Nh	2084	102303,4434 Nh	2092	103026,4434 Nh	2100	103752,4434 Nh	2108	104481,4434 Nh	2116	105213,4434 Nh	2124	105948,4434 Nh	2132	106686,4434 Nh	2140	107427,4434 Nh	2148	108171,4434 Nh	2156	108918,4434 Nh	2164	109668,4434 Nh	2172	110421,4434 Nh	2180	111177,4434 Nh	2188	111936,4434 Nh	2196	112698,4434 Nh	2204	113463,4434 Nh	2212	114231,4434 Nh	2220	115002,4434 Nh	2228	115776,4434 Nh	2236	116553,4434 Nh	2244	117333,4434 Nh	2252	118116,4434 Nh	2260	118902,4434 Nh	2268	119691,4434 Nh	2276	120483,4434 Nh	2284	121278,4434 Nh	2292	122076,4434 Nh	2300	122877,4434 Nh	2308	123681,4434 Nh	2316	124488,4434 Nh	2324	125298,4434 Nh	2332	126111,4434 Nh	2340	126927,4434 Nh	2348	127746,4434 Nh	2356	128568,4434 Nh	2364	129393,4434 Nh	2372	130221,4434 Nh	2380	131052,4434 Nh	2388	131886,4434 Nh	2396	132723,4434 Nh	2404	133563,4434 Nh	2412	134406,4434 Nh	2420	135252,4434 Nh	2428	136101,4434 Nh	2436	136953,4434 Nh	2444	137808,4434 Nh	2452	138666,4434 Nh	2460	139527,4434 Nh	2468	140391,4434 Nh	2476	141258,4434 Nh	2484	142128,4434 Nh	2492	143001,4434 Nh	2500	143877,4434 Nh	2508	144756,4434 Nh	2516	145638,4434 Nh	2524	146523,4434 Nh	2532	147411,4434 Nh	2540	148302,4434 Nh	2548	149196,4434 Nh	2556	150093,4434 Nh	2564	150993,4434 Nh	2572	151896,4434 Nh	2580	152802,4434 Nh	2588	153711,4434 Nh	2596	154623,4434 Nh	2604	155538,4434 Nh	2612	156456,4434 Nh	2620	157377,4434 Nh	2628	158291,4434 Nh	2636	159208,4434 Nh	2644	160128,4434 Nh	2652	161051,4434 Nh	2660	161977,4434 Nh	2668	162906,4434 Nh	2676	163838,4434 Nh	2684	164773,4434 Nh	2692	165711,4434 Nh	2700	166652,4434 Nh	2708	167596,4434 Nh	2716	168543,4434 Nh	2724	169493,4434 Nh	2732	170446,4434 Nh	2740	171402,4434 Nh	2748	172361,4434 Nh	2756	173323,4434 Nh	2764	174288,4434 Nh	2772	175256,4434 Nh	2780	176227,4434 Nh	2788	177201,4434 Nh	2796	178178,4434 Nh	2804	179158,4434 Nh	2812	180141,4434 Nh	2820	181127,4434 Nh	2828	182115,4434 Nh	2836	183106,4434 Nh	2844	184100,4434 Nh	2852	185097,4434 Nh	2860	186097,4434 Nh	2868	187100,4434 Nh	2876	188106,4434 Nh	2884	189115,4434 Nh	2892	190127,4434 Nh	2900	191142,4434 Nh	2908	192160,4434 Nh	2916	193181,4434 Nh	2924	194205,4434 Nh	2932	195232,4434 Nh	2940	196262,4434 Nh	2948	197295,4434 Nh	2956	198331,4434 Nh	2964	199370,4434 Nh	2972	200412,4434 Nh	2980	201457,4434 Nh	2988	202505,4434 Nh	2996	203556,4434 Nh	3004	204609,4434 Nh	3012	205665,4434 Nh	3020	206724,4434 Nh	3028	207786,4434 Nh	3036	208851,4434 Nh	3044	209919,4434 Nh	3052	210990,4434 Nh	3060	212064,4434 Nh	3068	213141,4434 Nh	3076	214221,4434 Nh	3084	215304,4434 Nh	3092	216390,4434 Nh	3100	217479,4434 Nh	3108	218571,4434 Nh	3116	219666,4434 Nh	3124	220764,4434 Nh	3132	221865,4434 Nh	3140	222969,4434 Nh	3148	224076,4434 Nh	3156	225186,4434 Nh	3164	226299,4434 Nh	3172	227415,4434 Nh	3180	228534,4434 Nh	3188	229656,4434 Nh	3196	230781,4434 Nh	3204	231909,4434 Nh	3212	233040,4434 Nh	3220	234174,4434 Nh	3228	235311,4434 Nh	3236	236451,4434 Nh	3244	237594,4434 Nh	3252	238740,4434 Nh	3260	239889,4434 Nh	3268	241041,4434 Nh	3276	242206,4434 Nh	3284	243374,4434 Nh	3292	244545,4434 Nh	3300	245719,4434 Nh	3308	246896,4434 Nh	3316	248076,4434 Nh	3324	249259,4434 Nh	3332	250445,4434 Nh	3340	251634,4434 Nh	3348	252826,4434 Nh	3356	254021,4434 Nh	3364	255219,4434 Nh	3372	256420,4434 Nh	3380	257624,4434 Nh	3388	258831,4434 Nh	3396	260041,4434 Nh	3404	261254,4434 Nh	3412	262470,4434 Nh

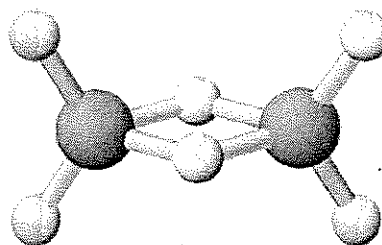
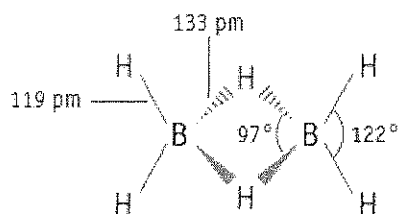
**Aufgabe 1**

7.5% der Gesamtpunkte

a-i	a-ii	a-iii	b	c	Aufgabe 1	
4	2	2	2	10	20	7.5%

**a. Borane und andere Borverbindungen**

Die Chemie der Borane wurde zuerst von Alfred Stock (1876-1946) erforscht. Mehr als 20 neutrale Borane mit der allgemeinen Formel  $B_xH_y$  sind seither charakterisiert worden. Das einfachste Boran ist  $B_2H_6$ , und wird auch als Diboran bezeichnet.



- i. Leiten Sie die Molekularformel von zwei weiteren Boran-Verbindungen A und B mit Hilfe der unten angegebenen Daten ab.

Substanz	Aggregatzustand (25 °C, 1 bar)	Massenprozent an Bor	Molare Masse (g/mol)
A	flüssig	83.1	65.1
B	fest	88.5	122.2

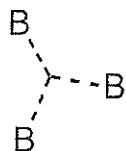
A = \_\_\_\_\_

B = \_\_\_\_\_

ii. William Lipscomb erhielt 1976 den Nobelpreis in Chemie für die “Untersuchung der Struktur der Borane, welche zum Verständnis der chemischen Bindung beigetragen hat”. Lipscomb erkannte, dass *in allen Boranen jedes Bor-Atom mindestens eine normale 2-Elektronenbindung zu einem Wasserstoff-Atom (B-H) eingeht*. Es können jedoch zusätzliche Bindungstypen auftreten. Zur Beschreibung der Struktur von Boranen entwickelte er ein Schema, das jedem Boran eine sogenannte *styx*-Zahl zuordnet, mit

$s$  = Anzahl der B–H–B-Brücken im Molekül

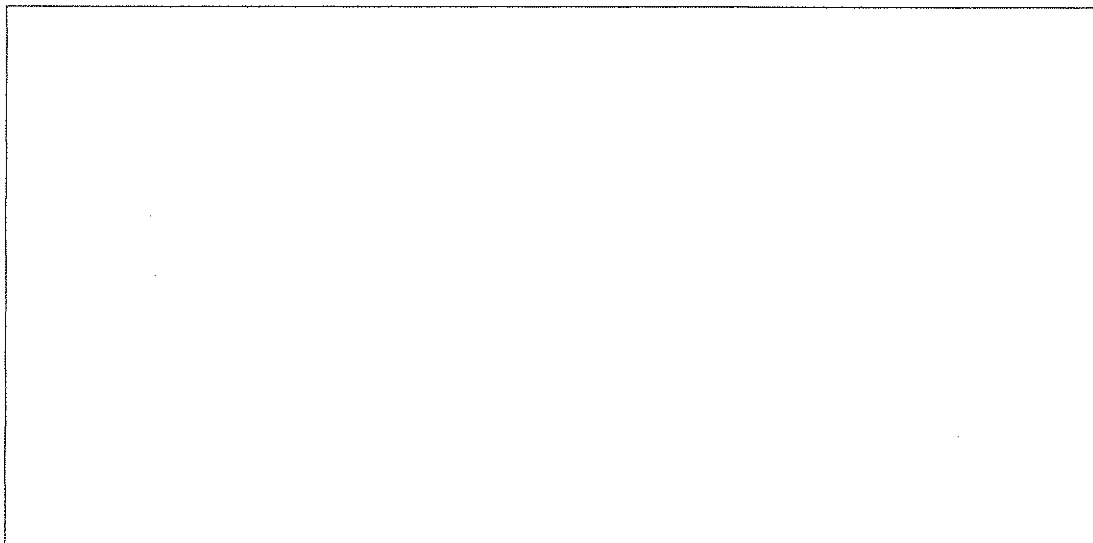
$t$  = Anzahl der 3-Zentren-BBB-Bindungen im Molekül



$y$  = Anzahl der 2-Zentren-B–B-Bindungen im Molekül

$x$  = Anzahl der BH<sub>2</sub>-Gruppen im Molekül

Die *styx*-Zahl für B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> lautet 2002. Zeichnen Sie die Struktur eines Tetraborans, B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, mit der *styx*-Zahl 4012.

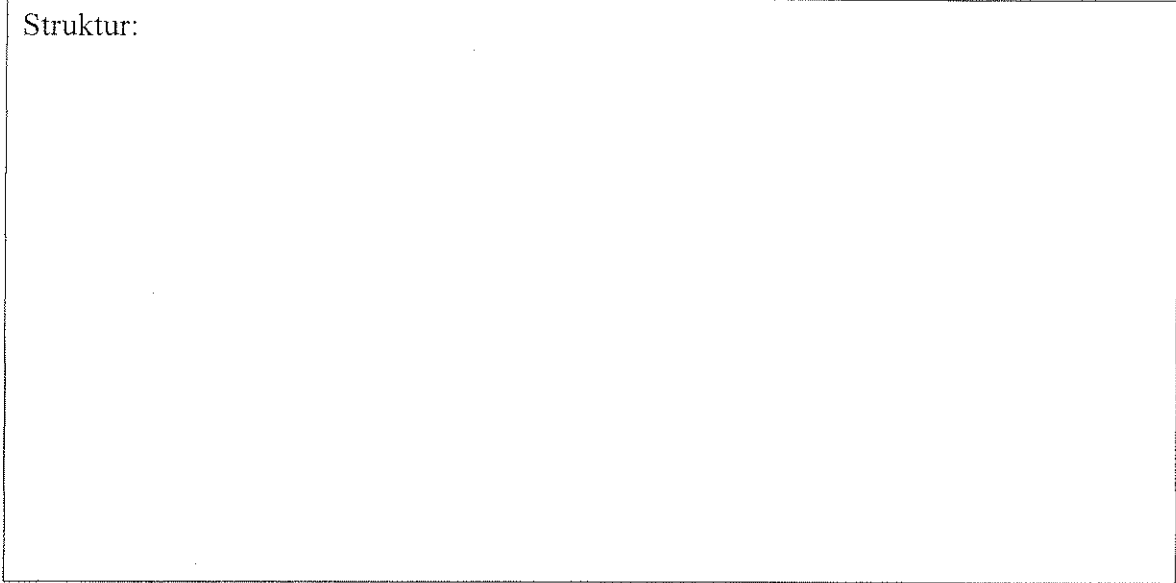


Name:

Code: LIE .

**iii.** Eine Borverbindung enthält Bor, Kohlenstoff, Chlor und Sauerstoff ( $B_4CCl_6O$ ). Spektroskopische Messungen zeigen, dass im Molekül tetraedrische und trigonalplanare Borzentren im Verhältnis von 1:3 vorliegen. Die Spektren sind konsistent mit einer CO-Dreifachbindung. Zeichnen Sie die Struktur des Moleküls  $B_4CCl_6O$ .

Struktur:



Name:

Code: LIE

**b. Thermochemie von Borverbindungen**

Ermitteln Sie die Dissoziationsenthalpie der B-B-Einfachbindung in  $B_2Cl_4(g)$  unter Verwendung der folgenden Informationen:

<b>Bindung</b>	<b>Dissoziationsenthalpie (kJ/mol)</b>
B-Cl	443
Cl-Cl	242

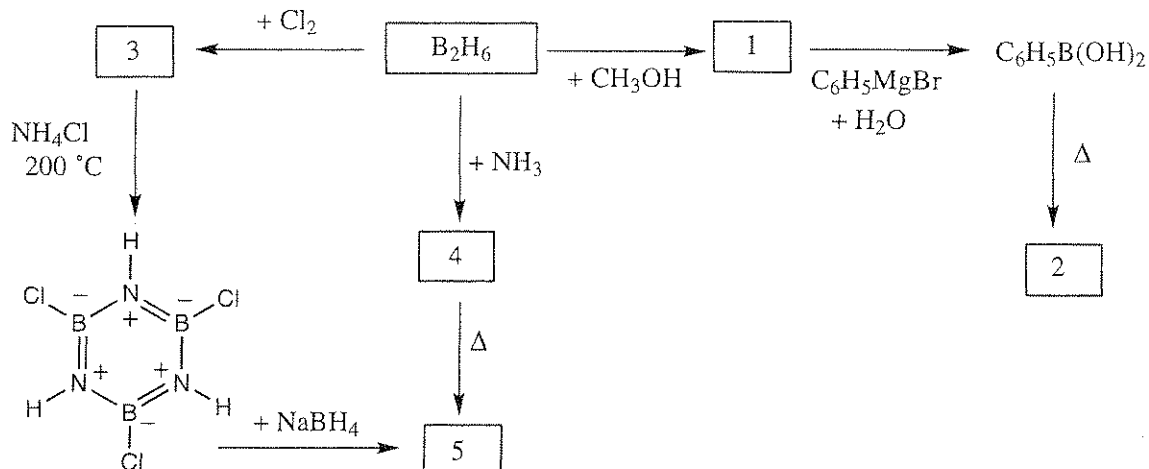
<b>Verbindung</b>	<b><math>\Delta_f H^\circ</math> (kJ/mol)</b>
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489





**c. Chemie von Diboran**

Zeichnen Sie die Strukturen aller unten im Schema nummerierten Verbindungen (1-5). Alle Verbindungen (1-5) enthalten Bor-Atome.



BEACHTEN SIE:

- Der Siedepunkt von Verbindung 5 ist  $55\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Alle Reagenzien in den Reaktionen werden im Überschuss eingesetzt.
- Die Gefrierpunktserniedrigung von  $0.312\text{ g}$  der Verbindung 2 in  $25.0\text{ g}$  Benzol ist  $0.205\text{ }^\circ\text{C}$ . Die Gefrierpunktserniedrigungskonstante für Benzol ist  $5.12\text{ }^\circ\text{C/molal}$  (molal = mol/kg).

Name: .

Code: LIE

Nummer	Molekülstruktur
1	
2	
3	
4	
5	

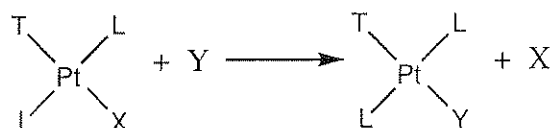
## AUFGABE 2

7.8% der Gesamtpunkte

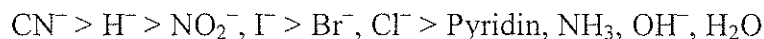
a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Aufgabe 2	7.8%
4	4	6	1	5	20	

**Platin(II)-Verbindungen, Isomere und der *Trans*-Effekt.**

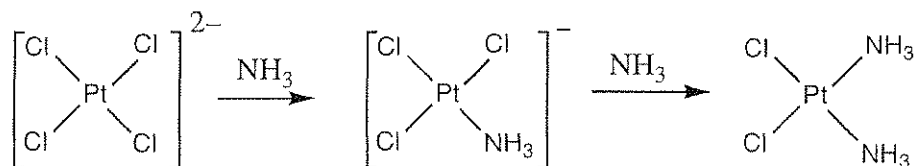
Platin und andere Metalle der Gruppe 10 bilden quadratisch-planare Komplexe, deren Bildungsmechanismen intensiv erforscht wurden. Es ist zum Beispiel bekannt, dass Substitutionsreaktionen an diesen Komplexen unter Erhaltung der Stereochemie ablaufen.



Die Geschwindigkeit der Substitution des Liganden X durch den Liganden Y hängt auch von dem zu X trans-ständigen Liganden, im Beispiel also T, ab. Dieses Phänomen ist als *Trans-Effekt* bekannt. Wählt man für T ein Molekül oder Ion aus der folgenden Liste, so nimmt die Geschwindigkeit einer Substitution in der Trans-Stellung von links nach rechts ab.



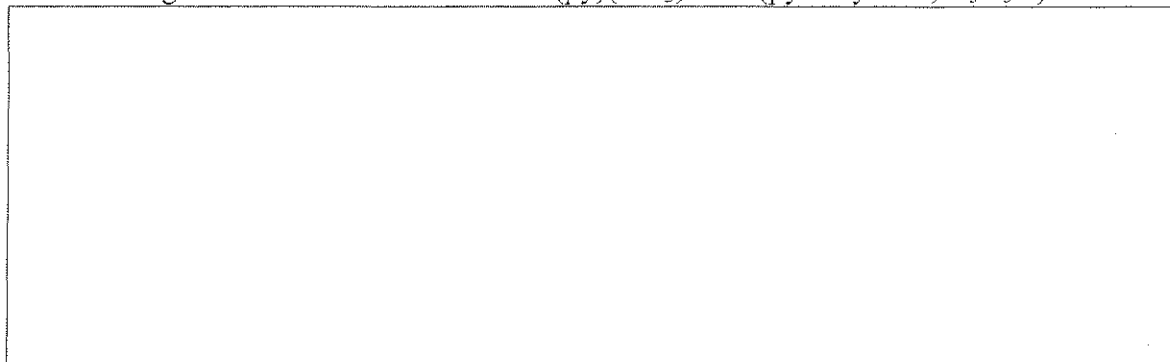
Die Synthesen von *cis*- und *trans*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> basieren auf dem *Trans-Effekt*. Die Herstellung des *cis*-Isomers (Cisplatin, ein Chemotherapeutikum für Krebs) beinhaltet die Reaktion von K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> mit Ammoniak.



Name: .

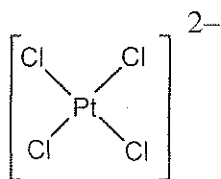
Code: LIE

i. Zeichnen Sie alle möglichen Stereoisomere quadratisch-planarer Platin(II)-Verbindungen mit der Summenformel  $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$  (py = Pyridin,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ).

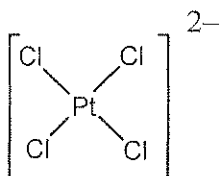


ii. Geben Sie die Reaktionsgleichung mit dem (den) möglichen Zwischenprodukt(en) für die Herstellung beider Stereoisomere von  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$  in wässriger Lösung ausgehend von  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_2^-$  als Reagenzien an. Die Reaktionen sind kinetisch durch den *Trans-Effekt* kontrolliert.

*cis*-Isomer:

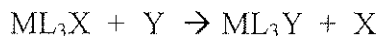


*trans*-Isomer:



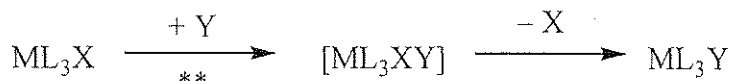
### b. Kinetische Untersuchung der Substitutionsreaktionen an quadratisch-planaren Komplexen

Substitutionen des Liganden X durch Y in quadratisch-planaren Komplexen



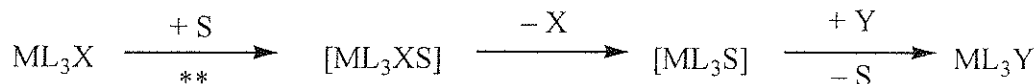
können nach einem oder beiden der folgenden Mechanismen ablaufen:

- *Direkte Substitution:* Der angreifende Ligand Y koordiniert an das zentrale Metallatom. Dabei entsteht ein fünffach koordinierter Komplex, der rasch einen Liganden X eliminiert. Dabei wird das Produkt  $\text{ML}_3\text{Y}$  gebildet.



\*\* = Geschwindigkeitsbestimmender Schritt, Geschwindigkeitskonstante =  $k_Y$

- *Lösungsmittel-unterstützte Substitution:* Ein Lösungsmittelmolekül S koordiniert an das zentrale Metallatom. Dabei entsteht  $\text{ML}_3\text{XS}$ , von welchem der Ligand X eliminiert wird und sich dabei  $\text{ML}_3\text{S}$  bildet. Y verdrängt dann S schnell und bildet  $\text{ML}_3\text{Y}$ .



\*\* = Geschwindigkeitsbestimmender Schritt, Geschwindigkeitskonstante =  $k_S$

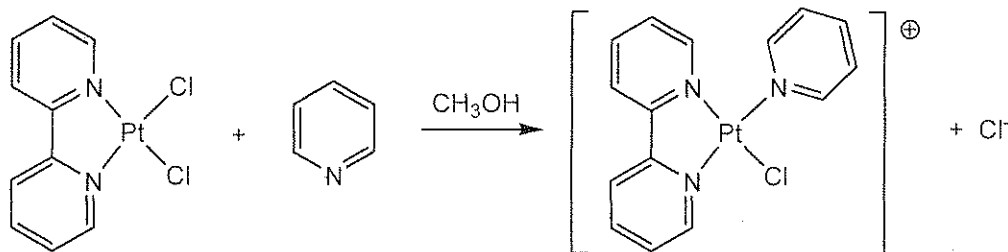
Das Geschwindigkeitsgesetz für solche Substitutionen lautet insgesamt:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = k_S[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

Falls  $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$ , dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit =  $k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$ .

Die Werte von  $k_S$  and  $k_Y$  hängen von den Edukten und dem eingesetzten Lösungsmittel ab.

Ein Beispiel ist die Verdrängung eines  $\text{Cl}^-$ -Liganden in einem quadratisch-planaren Platin(II)-Komplex,  $\text{ML}_2\text{X}_2$ , durch Pyridin ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ). (Das obige Schema für  $\text{ML}_3\text{X}$  gilt auch für  $\text{ML}_2\text{X}_2$ .)



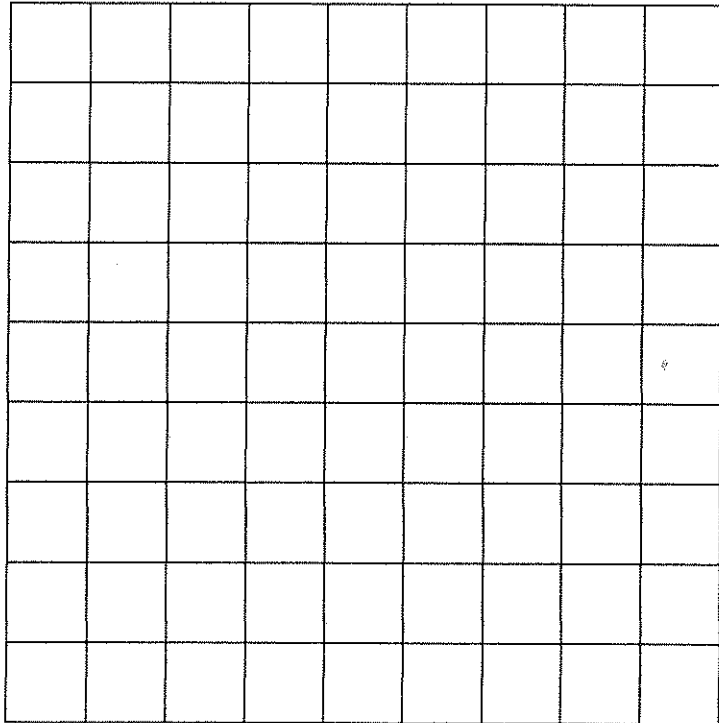
Name:

Code: LIE

Die Werte für eine Reaktion bei 25 °C in Methanol sind in der Tabelle unten angegeben. Hierbei gilt  $[\text{Pyridin}] \gg$  Konzentration des Platin-Komplexes.

Konzentration von Pyridin (mol/L)	$k_{\text{obs}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
0,122	$7.20 \times 10^{-4}$
0,061	$3.45 \times 10^{-4}$
0,030	$1.75 \times 10^{-4}$

i. Berechnen Sie die Werte von  $k_s$  und  $k_y$ . Dafür kann das unten stehende Raster verwendet werden. Geben Sie jeweils die korrekte Einheit für jede Konstante an.

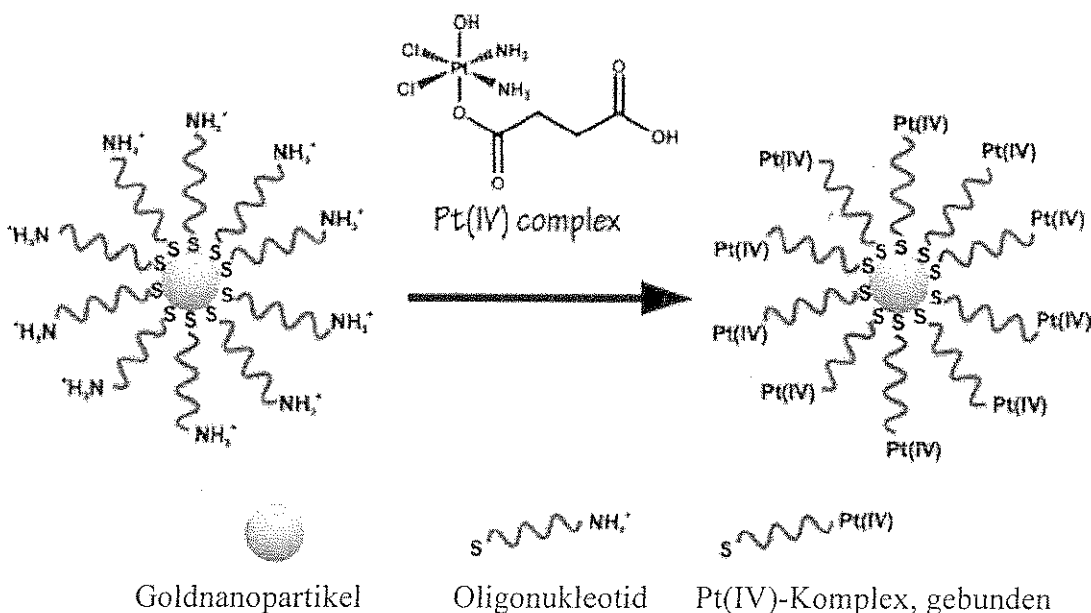


- ii. Welche der folgenden Aussagen trifft zu, falls für die Konzentration von Pyridin gilt:  $[\text{Pyridin}] = 0.10 \text{ mol/l}$  (Markieren Sie das Kästchen neben der richtigen Antwort.)

<input type="checkbox"/>	Das meiste Pyridinprodukt entsteht über die Lösungsmittel-unterstützte Substitution ( $k_s$ ).
<input type="checkbox"/>	Das meiste Pyridinprodukt entsteht über die direkte Substitution ( $k_Y$ ).
<input type="checkbox"/>	Beide Reaktionswege produzieren vergleichbare Produktmengen.
<input type="checkbox"/>	Es lassen sich keine Rückschlüsse über die relativen Produktmengen der beiden Reaktionswege ziehen.

### c. Ein Chemotherapeutikum

Beim Versuch Cisplatin gezielter auf Krebszellen anzusetzen, hat die Gruppe um Professor Lippard am MIT (Massachusetts Institute of Technology, USA) einen Oligonucleotid-Platin(IV)-Komplex an Goldnanopartikel gebunden.



In den Experimenten werden Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von 13 nm verwendet. An jedem Nanopartikel befinden sich 90 Oligonucleotidgruppen, von denen 98% an einen Pt(IV)-Komplex gebunden sind. Nehmen Sie an, dass das Reaktionsgefäß zur Behandlung der Zellen mit dem Pt(IV)-Nanopartikelreagenz ein Volumen von 1.0 ml hat und dass die Lösung eine Platinkonzentration von  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$  hat. **Berechnen Sie die Masse an Gold und Platin, die in diesem Experiment eingesetzt werden.** (Die Dichte von Gold ist  $19.3 \text{ g/cm}^3$ .)

Name:

Code: LIE

**Masse an Platin**

**Masse an Gold**



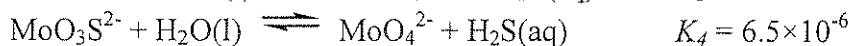
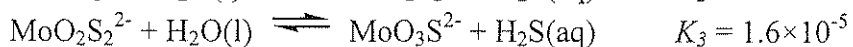
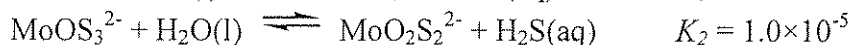
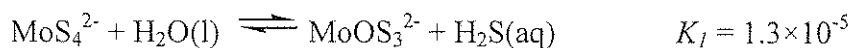
## AUFGABE 3

7.5 % der Gesamtpunkte

a	b	c-i	c-ii	Aufgabe 3	
4	12	6	12	34	7.5%

Thiomolybdat-Ionen leiten sich von Molybdat-Ionen,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , dadurch ab, dass Sauerstoffatome durch Schwefelatome ersetzt werden. In der Natur werden Thiomolybdat-Ionen z.B. in tiefen Gewässern, wie dem Schwarzen Meer gefunden, wo die biologische Reduktion von Sulfat Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ) liefert. Die Umwandlung von Molybdat zu Thiomolybdat führt zu einer raschen Abnahme des gelösten Molybdäns im Meerwasser. Das Molybdän findet sich dann gebunden im darunter liegenden Sediment und sein Gehalt als essentielles Spurenelement im Meerwasser ist dadurch verringert.

Die folgenden Gleichgewichte bestimmen die Konzentrationen von Molybdat- und Thiomolybdat-Ionen in verdünnter wässriger Lösung.



- a. Eine Lösung enthält im Gleichgewicht  $1 \times 10^{-7} \text{ M}$   $\text{MoO}_4^{2-}$  und  $1 \times 10^{-6} \text{ M}$   $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ . Bestimmen Sie die Konzentration von  $\text{MoS}_4^{2-}$ .

Name:

Code: LIE

Lösungen von  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  und  $\text{MoS}_4^{2-}$  zeigen Absorptionsmaxima im Bereich des sichtbaren Lichts bei 395 und 468 nm. Die anderen Ionen und  $\text{H}_2\text{S}$  absorbieren kaum im sichtbaren Bereich. Die molaren Absorptionskoeffizienten ( $\epsilon$ ) bei diesen beiden Wellenlängen sind:

	$\epsilon$ bei 468 nm $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\epsilon$ bei 395 nm $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\text{MoS}_4^{2-}$	11870	120
$\text{MoOS}_3^{2-}$	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

- b. Eine Lösung enthält eine Mischung aus  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  und keine anderen Mo-haltigen Spezies. Die Ionen befinden sich nicht im Gleichgewicht. Die Gesamtkonzentration aller Mo-haltigen Spezies beträgt  $6.0 \times 10^{-6}$  M. In einer 10.0 cm langen Absorptionzelle beträgt die Absorption bei 468 nm 0.365 und bei 395 nm 0.213. Berechnen Sie die Konzentrationen der drei Mo-haltigen Anionen in dieser Mischung.

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ : \_\_\_\_\_

$\text{MoOS}_3^{2-}$ : \_\_\_\_\_

$\text{MoS}_4^{2-}$ : \_\_\_\_\_

Name:

Code: LIE

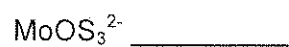
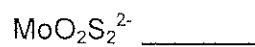
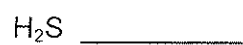
- c. Eine Lösung, die ursprünglich  $2.0 \times 10^{-7}$  mol/l  $\text{MoS}_4^{2-}$  enthielt, hydrolysiert in einem geschlossenen System.  $\text{H}_2\text{S}$  reichert sich an, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen von  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  und aller fünf Mo-haltigen Anionen ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  und  $\text{MoS}_4^{2-}$ ). Ignorieren Sie hierbei eine mögliche pH-Wert abhängige Protolyse von  $\text{H}_2\text{S}$  zu  $\text{HS}^-$ .
- i. Schreiben Sie die sechs unabhängigen Gleichungen auf, die die Konzentrationen im System bestimmen.

- ii. Berechnen Sie die sechs Konzentrationen. Verwenden Sie dabei sinnvolle Näherungen. Geben Sie das Ergebnis mit zwei signifikanten Stellen an.

Mehr Platz auf der nächsten Seite

Name:

Code: LIE



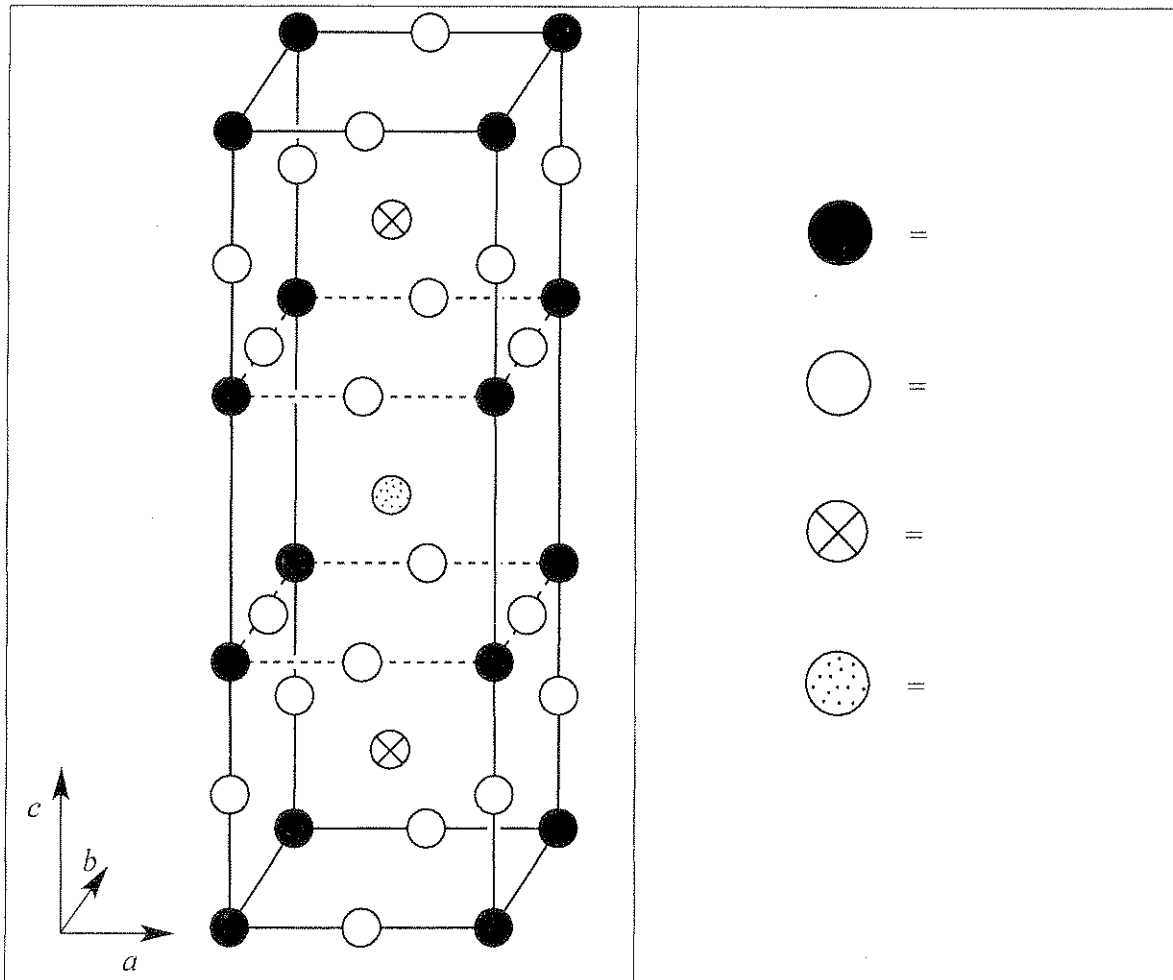
## AUFGABE 4

7.8% der Gesamtpunkte

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Aufgabe 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7.8%

Um 1980 wurde eine Klasse von keramischen Materialien entdeckt, die bei der ungewöhnlich hohen Temperatur von 90 K supraleitend wird. Eine derartige Substanz enthält Yttrium, Barium, Kupfer und Sauerstoff und wird "YBCO" genannt. Die theoretische Zusammensetzung  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . In Wirklichkeit ist sie allerdings variabel und lässt sich durch die Formel  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 0.5$ ) beschreiben.

- a. Die idealisierte Struktur der Elementarzelle von YBCO ist unten gezeichnet. Ordnen Sie den Kugelsymbolen die entsprechenden Elementsymbole zu.



Name:

Code: LIE

Die tatsächliche Struktur ist orthorhombisch ( $a \neq b \neq c$ ), kann aber annähernd auch als tetragonal betrachtet werden. (mit  $a \approx b \approx (c/3)$ )

- b. Eine Probe von YBCO mit  $\delta = 0.25$  wurde einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen. Unter Verwendung von Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 154.2$  pm) wurde der kleinste Beugungswinkel bei  $2\theta = 7.450^\circ$  beobachtet. Berechnen Sie unter der Annahme von  $a = b = (c/3)$  die Werte von  $a$  und  $c$ .

$a =$   $c =$

- c. Berechnen Sie die Dichte dieser YBCO-Probe (mit  $\delta = 0.25$ ) in  $\text{g cm}^{-3}$ . Sollten Sie keine Werte für  $a$  und  $c$  aus Teil (b) haben, verwenden Sie  $a = 500$  pm,  $c = 1500$  pm.

Dichte =

Name:

Code: LIE

- d. Löst man YBCO in verdünnter HCl ( $c = 1.0 \text{ mol/l}$ ), entstehen Gasblasen, die durch Gaschromatographie als  $\text{O}_2$  identifiziert wurden. Nach 10 Minuten Kochen zum Entfernen des gelösten Gases reagiert die Lösung mit einem Überschuss einer KI-Lösung und wird dabei gelb-braun. Die entstandene Lösung kann mit einer Thiosulfat-Lösung und Stärke als Indikator titriert werden.  
Gibt man in einer Ar-Atmosphäre YBCO direkt in eine Lösung, die sowohl KI als auch HCl mit der Konzentration von je  $1.0 \text{ mol/l}$  enthält, färbt sich diese wiederum gelb-braun, ohne dass sich jedoch ein Gas entwickelt.
- i. Formulieren Sie eine ausgeglichene Ionengleichung für die Reaktion von festem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$  mit wässriger HCl-Lösung unter  $\text{O}_2$ -Entwicklung.

- ii. Formulieren Sie eine ausgeglichene Ionengleichung für die Reaktion der Lösung von (i) mit einem Überschuss KI in saurer Lösung nach Auskochen des gelösten Sauerstoffs. Berücksichtigen Sie hierbei nur die für diese Reaktionen relevanten Teilchen!

- iii. Formulieren Sie eine ausgeglichene Ionengleichung für die Reaktion der Lösung von (ii) mit Thiosulfat ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ).

- iv. Formulieren Sie eine ausgeglichene Ionengleichung für die Reaktion von festem  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  in wässriger  $\text{HCl}$  mit einem Überschuss von  $\text{KI}$  in einer  $\text{Ar}$ -Atmosphäre.



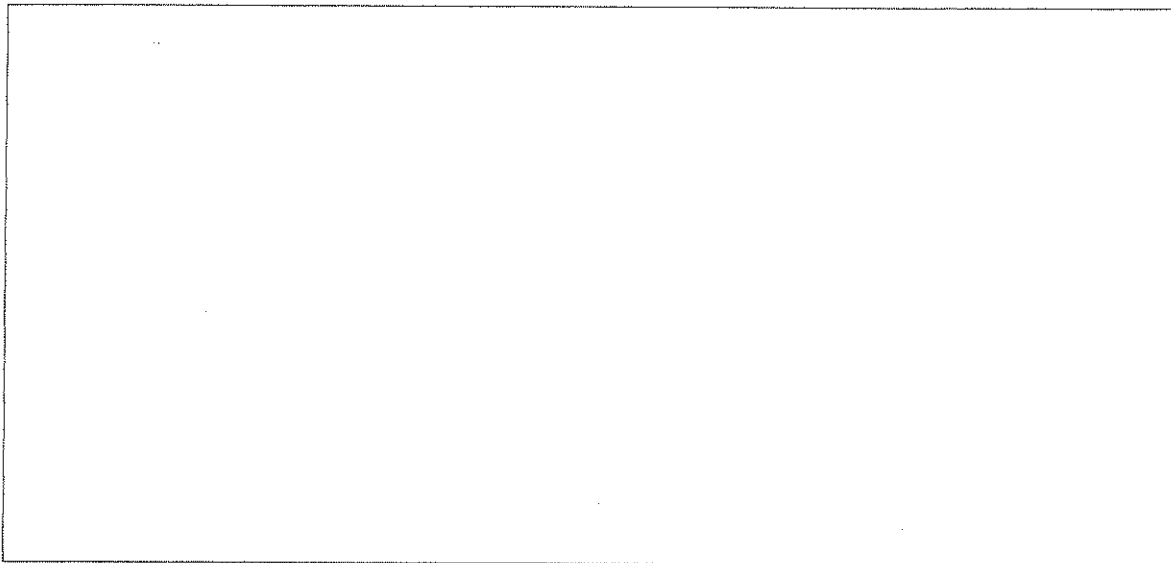
- e. Es werden zwei identische Proben eines YBCO-Materials mit einem unbekanntem  $\delta$ -Wert hergestellt.  
Die erste Probe wurde in 5.0 ml einer wässrigen  $\text{HCl}$ -Lösung mit 1.0 mol/l unter  $\text{O}_2$ -Entwicklung gelöst. Nach dem Entfernen des Gases durch Kochen und der Zugabe von 10 ml einer  $\text{KI}$ -Lösung ( $c = 0.7 \text{ mol/l}$ ) unter Argon, wurde mit Thiosulfat titriert. Der Verbrauch betrug  $1.542 \times 10^{-4} \text{ mol}$  Thiosulfat.  
Die zweite Probe von YBCO wurde direkt zu 7 ml einer Lösung mit  $\text{KI}$  ( $c = 1.0 \text{ mol/l}$ ) und  $\text{HCl}$  ( $c = 0.7 \text{ mol/l}$ ) unter Argon zugegeben. Bei der Titration dieser Lösung wurden  $1.696 \times 10^{-4} \text{ mol}$  Thiosulfat verbraucht.



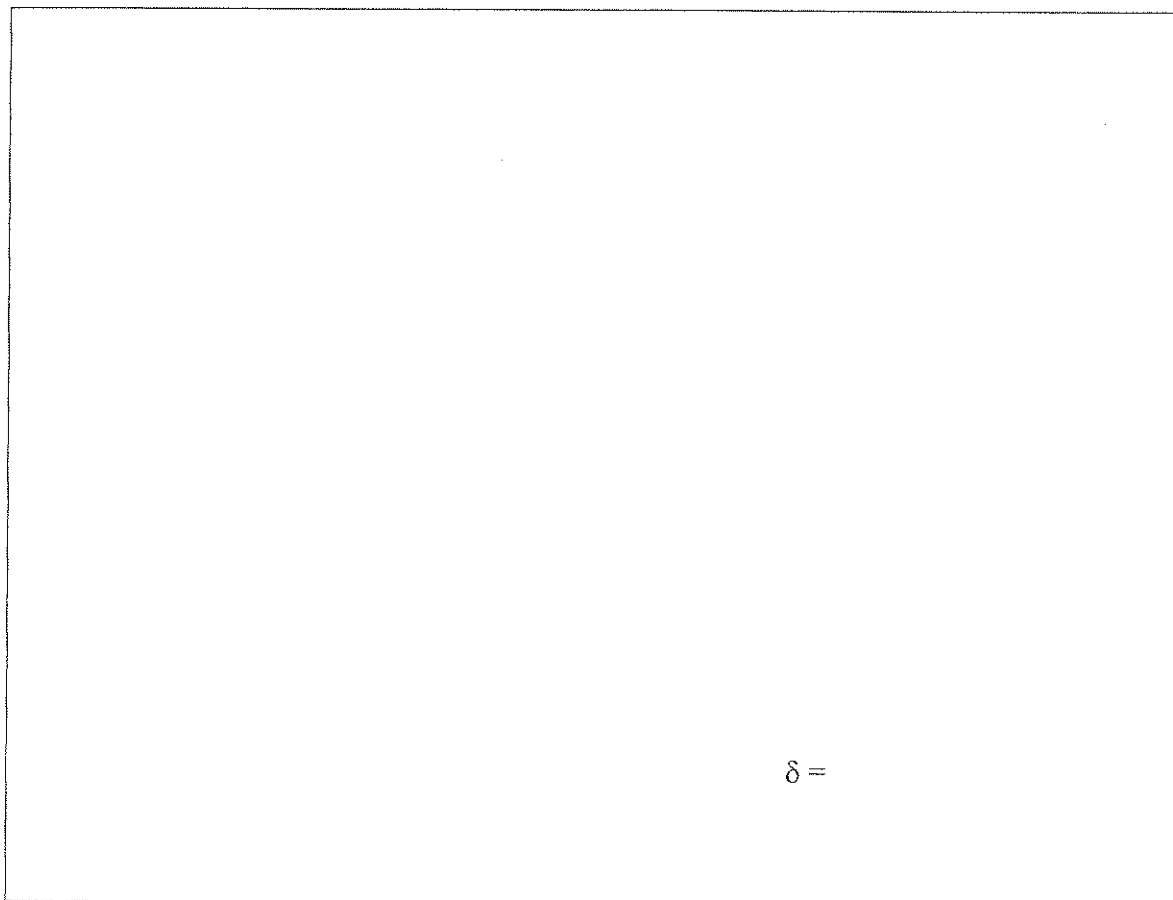
Name:

Code: LIE .

- i. Berechnen Sie die Stoffmengen Cu in den beiden YBCO-Proben.



- ii. Berechnen Sie den Wert für  $\delta$  in diesen YBCO-Proben.



$\delta =$

## AUFGABE 5

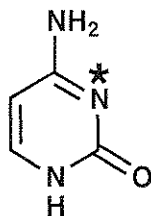
7.0 % der Gesamtpunkte

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Aufgabe 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7.0%

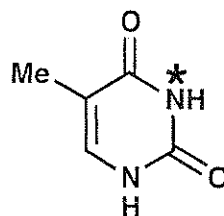
Desoxyribonukleinsäure (DNS, *engl.* DNA) ist einer der fundamentalen Bausteine des Lebens. Diese Aufgabe befasst sich mit DNS-Modifikationen. Diese können auf natürliche oder künstliche Weise durchgeführt werden.

a. Im Folgenden sind die Pyrimidin-Basen Cytosin (C) und Thymin (T) abgebildet. In einer dieser beiden Basen ist das N-3 Atom (markiert mit \*) ein gutes Nucleophil für eine Einzelstrang-DNS-Alkylierung, in der anderen Base ist dies nicht der Fall.

i. Markieren Sie (durch Einkreisen) diejenige Base (C oder T), die das nukleophilere N3-Atom (markiert mit \*) hat.



C



T

(i)

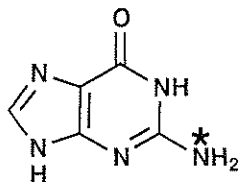
C

T

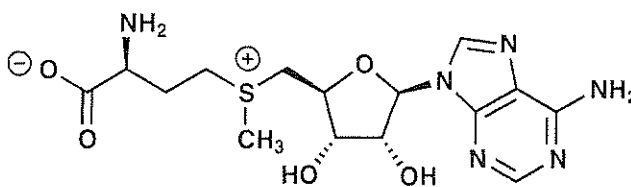
ii. Begründen Sie ihre Wahl, indem Sie zwei weitere Resonanz-Strukturen ihres in i) gewählten Moleküls zeichnen. Zeichnen Sie eventuell vorhandene Formalladungen in den Resonanz-Formeln ein.

(ii)

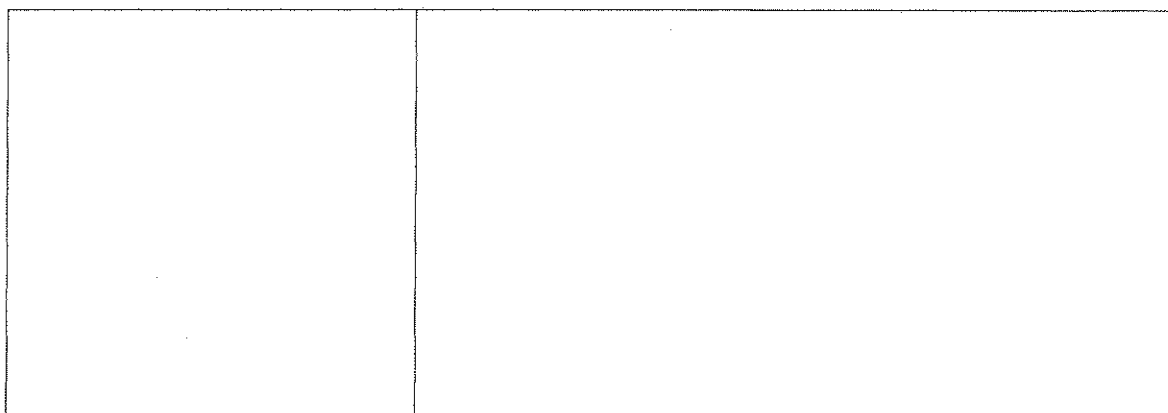
b. Eine typische DNS-Modifikation in der Natur ist die Methylierung von Guanin (G) am N-Atom (markiert mit \*) durch S-Adenosyl-Methionin (SAM). **Zeichnen Sie** die Strukturformeln der beiden Reaktionsprodukte, die bei der Umsetzung von Guanin (G) mit S-Adenosyl-Methionin (SAM) entstehen.



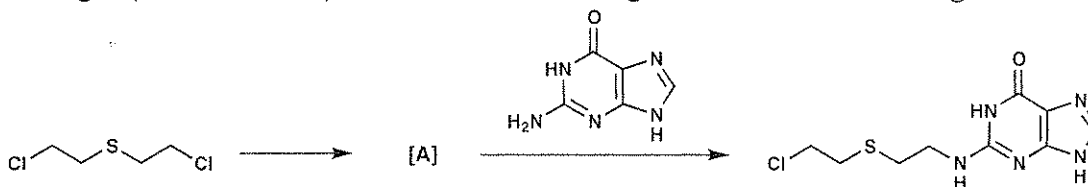
G



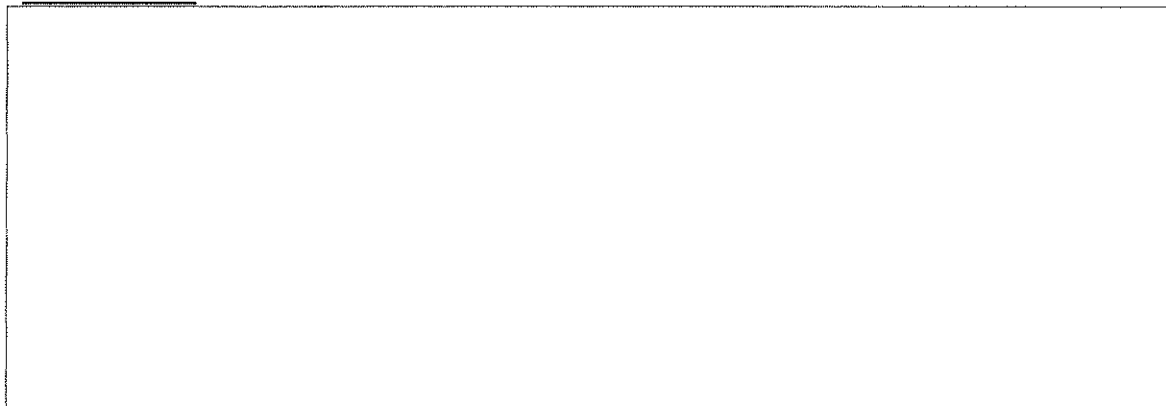
SAM



c. Eines der ersten vom Menschen künstlich hergestellten DNS-Alkylierungs-Reagenzien ist Senfgas (Schwefel-Lost), welches nach dem folgenden Mechanismus reagiert:

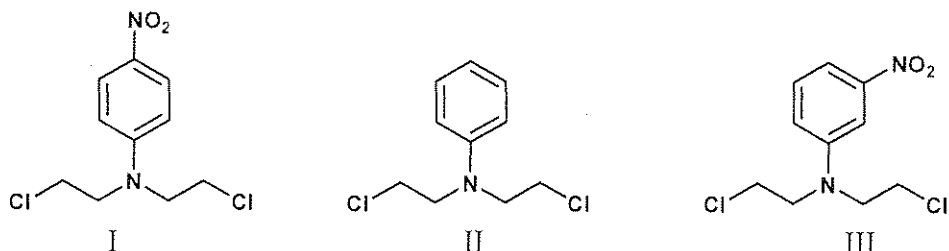


Dabei entsteht zunächst in einer intramolekularen Reaktion die Zwischenstufe A, welche dann DNS-Basen alkyliert. Hierbei entsteht das oben gezeigte Produkt. **Zeichnen Sie** eine Strukturformel der reaktiven Zwischenstufe A.



d. Der Wirkmechanismus von Stickstoff-Lost ist analog zu dem von Schwefel-Lost aus Aufgabenteil c). Die Reaktivität von Stickstoff-Lost kann durch Variation des dritten Substituenten am Stickstoffatom beeinflusst werden. Die Reaktivität von Stickstoff-Lost nimmt mit steigender Nucleophilie am zentralen Stickstoffatom zu. **Wählen Sie** aus den folgenden Gruppen von Stickstoff-Losten (I-III) jeweils das Molekül mit der höchsten und der niedrigsten Reaktivität aus.

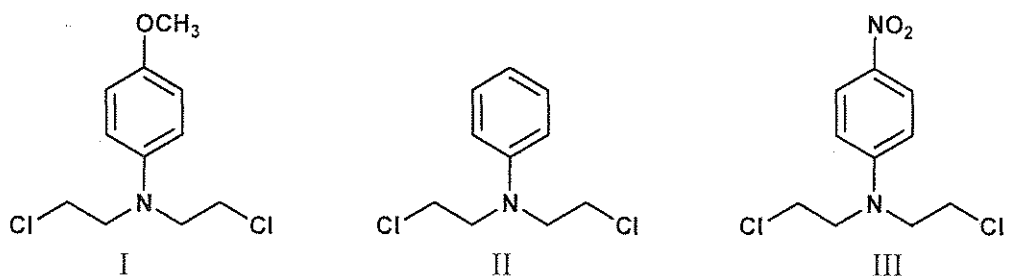
i.



**HÖCHSTE REAKTIVITÄT:**

**NIEDRIGSTE REAKTIVITÄT:**

ii.



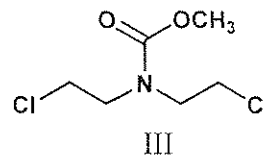
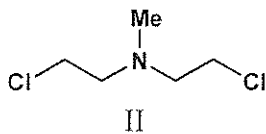
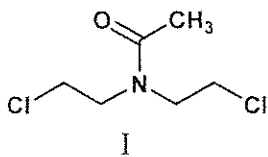
**HÖCHSTE REAKTIVITÄT:**

**NIEDRIGSTE REAKTIVITÄT:**

Name:

Code: LIE

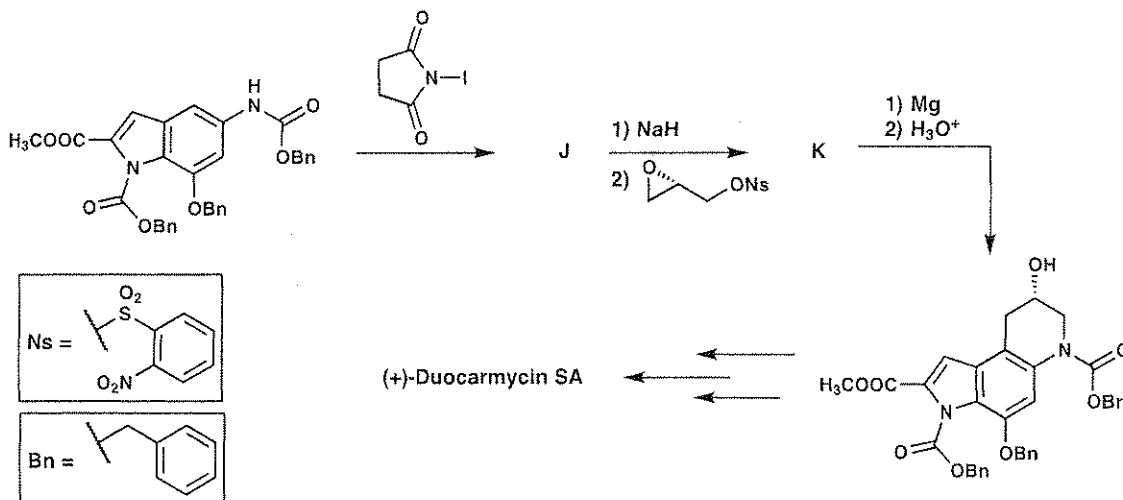
iii.



HÖCHSTE REAKTIVITÄT:

NIEDRIGSTE REAKTIVITÄT:

e. Die Naturstoffklasse der Duocarmycine wird wegen Ihrer Anti-Tumor-Aktivität in der Krebstherapie eingesetzt. Duocarmycin wirkt, indem es DNS alkyliert. Im folgenden Schema sind einige Schritte einer asymmetrischen Totalsynthese von (+)-Duocarmycin SA abgebildet. Zeichnen Sie die Strukturformeln der isolierbaren Verbindungen J und K.



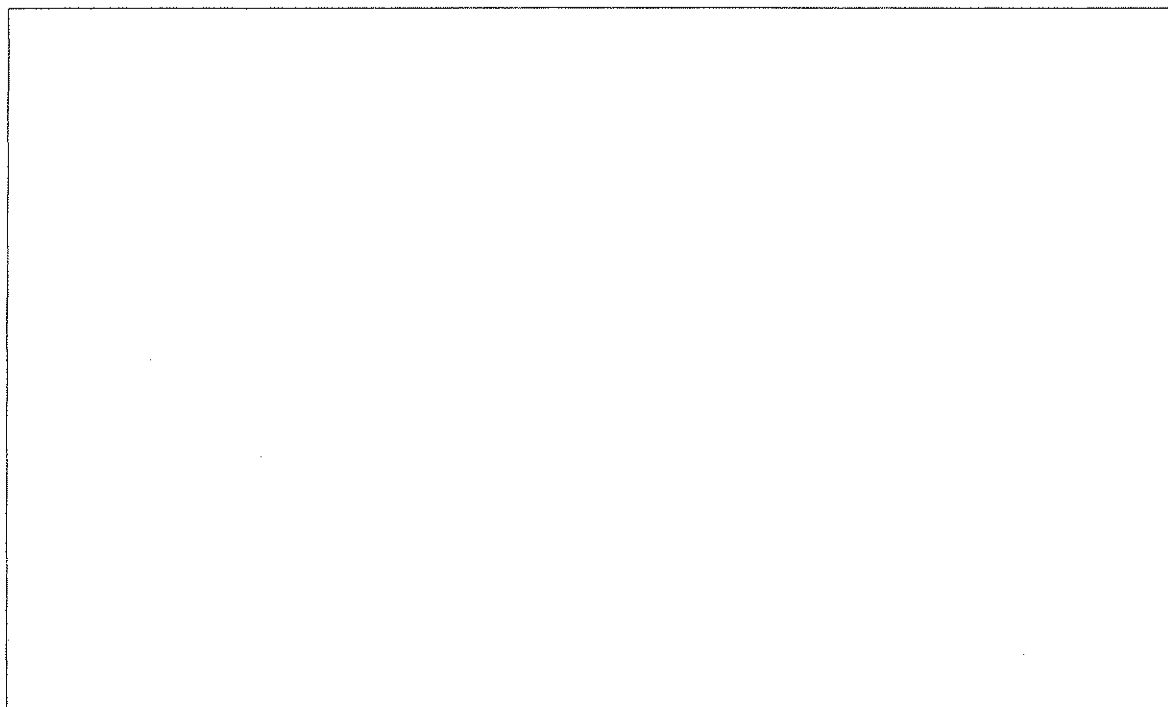
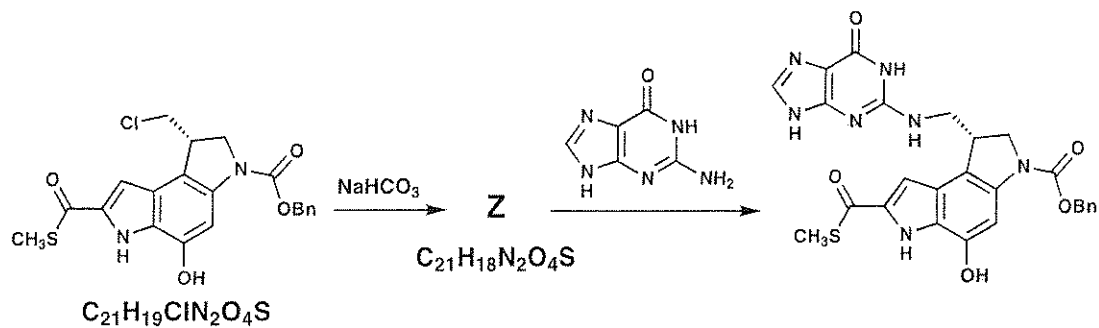
J

K

Name.

Code: LIE

f. Um den Wirkmechanismus von Duocarmycin aufzuklären wurde eine Reihe ähnlicher Moleküle synthetisiert. Ein Beispiel dafür ist der unten gezeigte Thioester. **Zeichnen Sie** die Strukturformel der reaktiven Zwischenstufe **Z**.

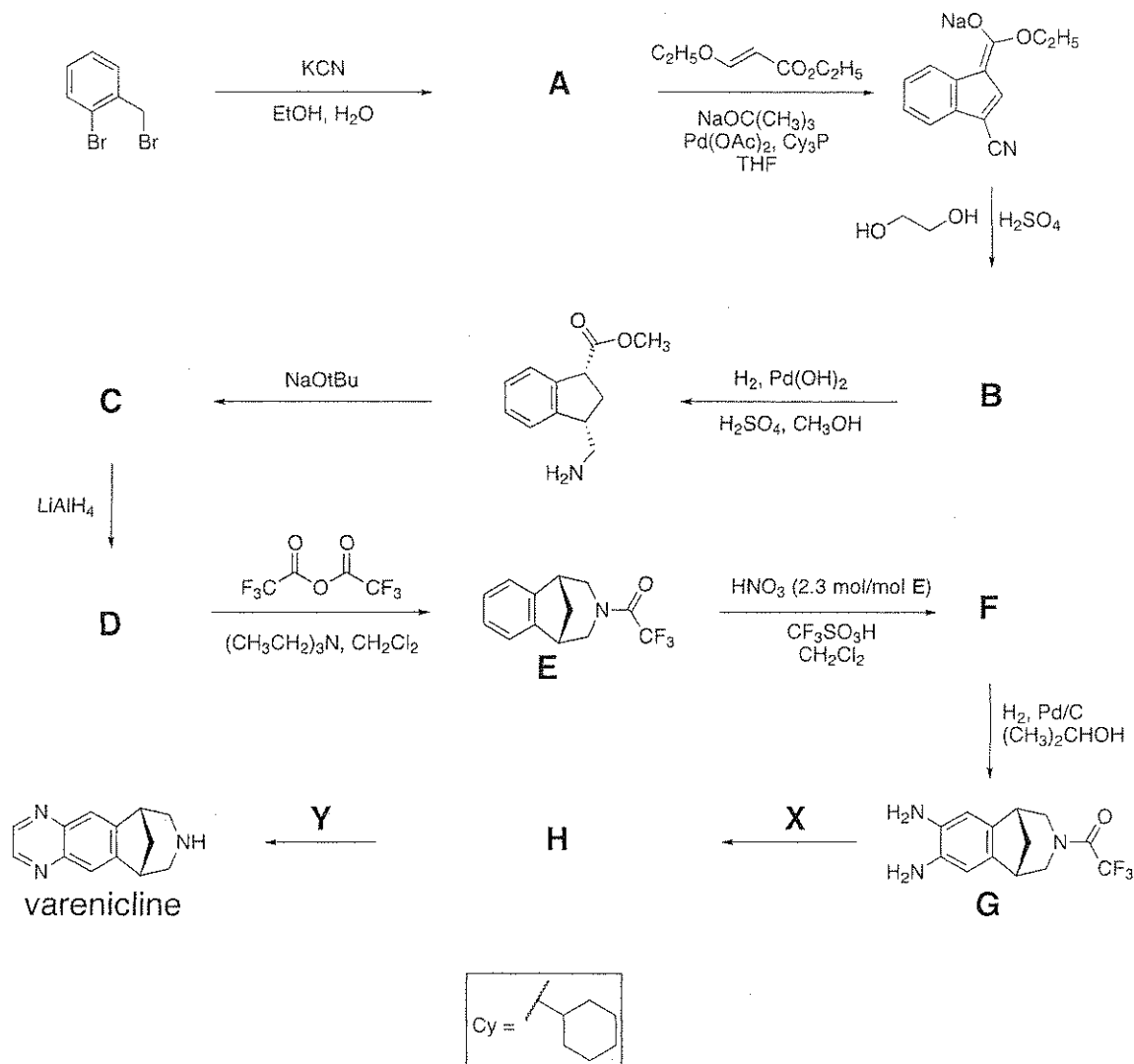


## AUFGABE 6

6.6 % der Gesamtpunkte

a	b	c	d	Aufgabe 6	
2	4	6	8	20	6.6%

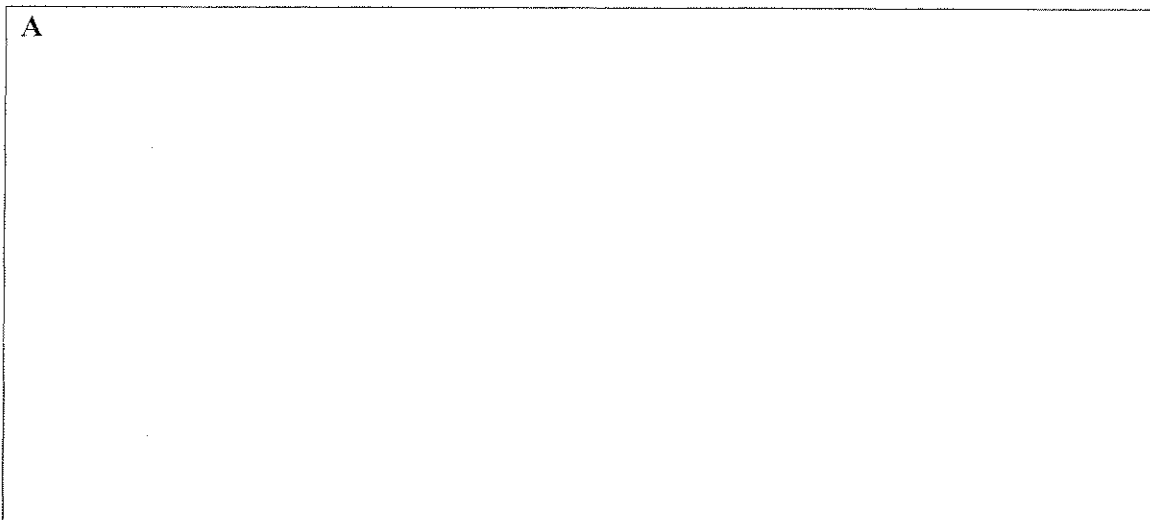
Varenicline wurde für die orale Applikation bei der Raucher-Entwöhnungs-Therapie entwickelt. Es wird nachdem unten gezeigten Syntheschema hergestellt. Alle Verbindungen (A – H) sind neutrale, isolierbare Spezies.



Name:

Code: LIE

a. Zeichnen Sie die Strukturformel von Verbindung A.



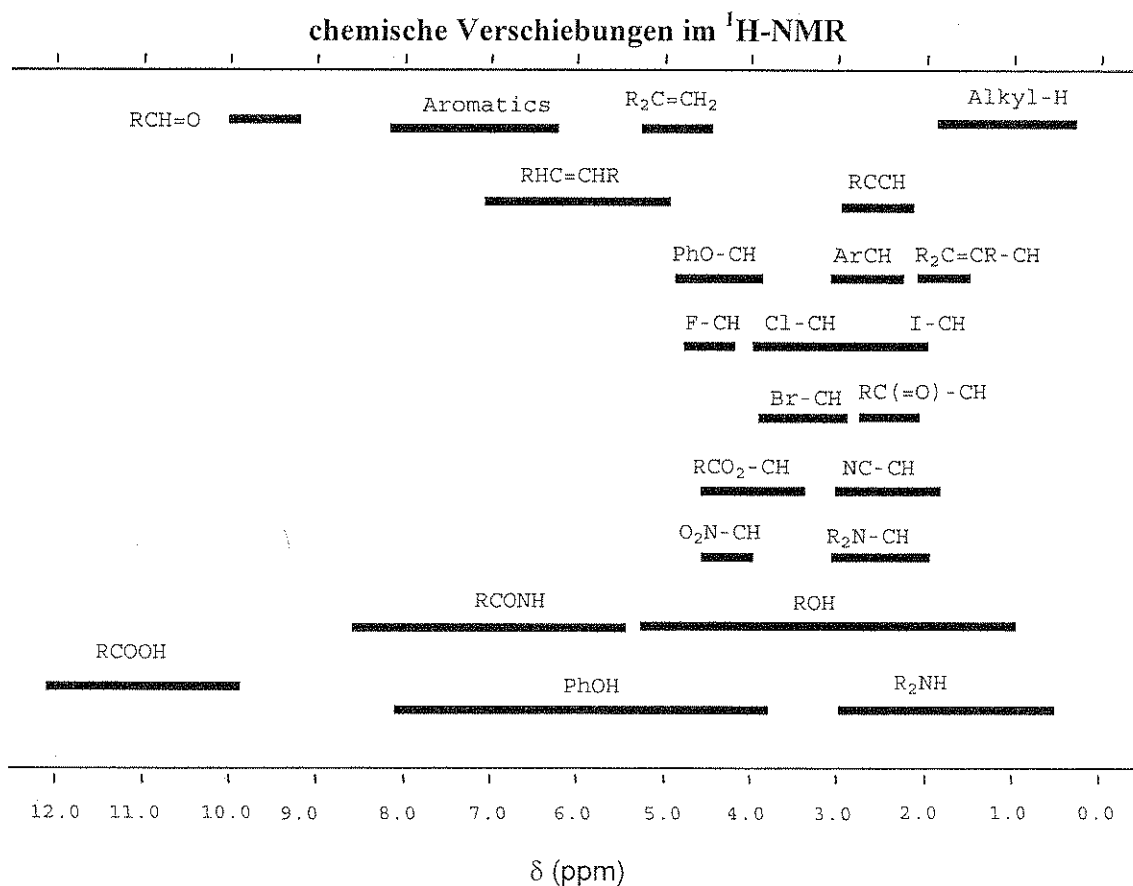
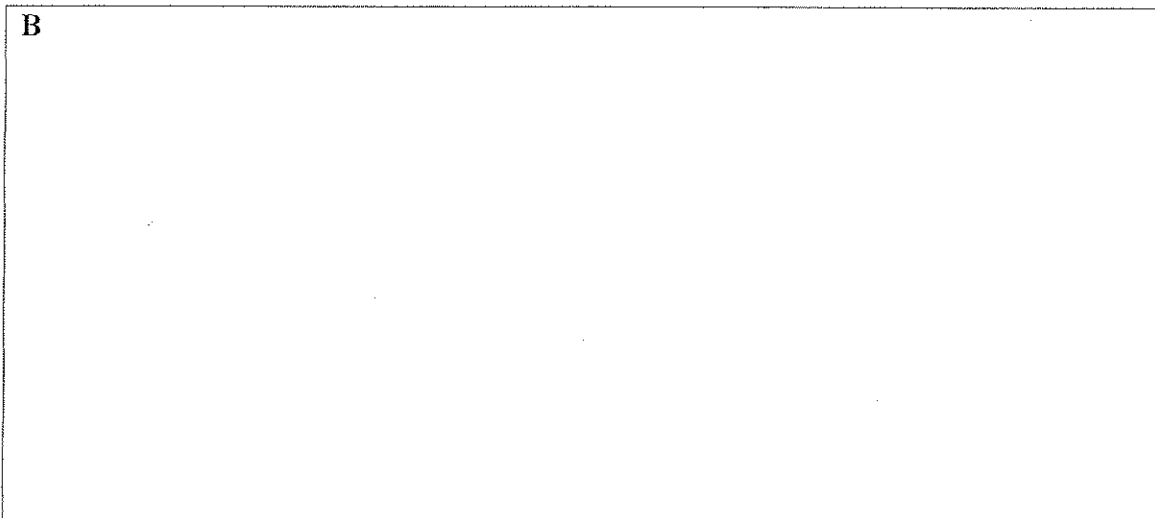


Name:

Code: LIE

b. **Zeichnen Sie** die Strukturformel von Verbindung **B** in Übereinstimmung mit den folgenden  $^1\text{H-NMR}$ -Daten:

$\delta$  7.75 (Singulett, 1H), 7.74 (Dublett, 1H,  $J = 7.9$  Hz), 7.50 (Dublett, 1H,  $J = 7.1$  Hz), 7.22 (Multipllett, 2 nicht-äquivalente H), 4.97 (Triplet, 2H,  $J = 7.8$  Hz), 4.85 (Triplet, 2H,  $J = 7.8$  Hz).



Name:

Code: LIE

c. Zeichnen Sie die Strukturformeln der Verbindungen **C**, **D** und **F**.

<b>C</b>	<b>D</b>
<b>F</b>	

d. Überlegen Sie sich passende Reagenzien **X** und **Y**, um die Verbindung **G** über die isolierbare Zwischenstufe **H** in Varenicline zu überführen. Zeichnen Sie die Strukturformeln ihrer gewählten Verbindungen **X** und **Y** sowie von **H**.

<b>X</b>	<b>Y</b>
<b>H</b>	

## AUFGABE 7

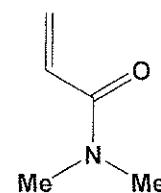
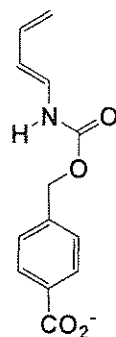
7.5 % der Gesamtpunkte

a	b	c	d	e	f	Aufgabe 7	
9	15	8	6	8	6	52	7.5%

Ein künstliches Enzym wurde so synthetisiert, dass es in der Lage ist, die unten abgebildeten Moleküle (Dien und Dienophil) zu binden und eine Diels-Alder-Reaktion zu katalysieren.

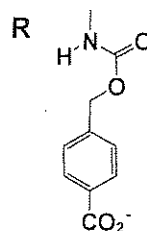
a) Ohne Enzym können bei der Diels-Alder-Reaktion dieser beiden Moleküle acht verschiedene Produkte entstehen.

i. Zeichnen Sie die Strukturen zweier **beliebiger Regioisomere** dieser Reaktion in die vorgesehenen Keilstrich-Schreibweise (—, ..... ) um die Stereochemie darzustellen. Zur Vereinfachung verwenden Sie **R** und **R'** für die nicht an der Reaktion beteiligten Teile der Moleküle.

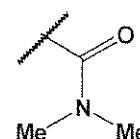


Dien

Dienophil



R'



--	--

Name: .

Code: LIE

ii. Zeichnen Sie die Strukturen zweier **beliebiger Enantiomere** dieser Reaktion in die vorgesehenen Kästchen. Verwenden Sie die Keilstrich-Schreibweise ( —, ..... ) um die Stereochemie darzustellen. Zur Vereinfachung verwenden Sie **R** und **R'** für die nicht an der Reaktion beteiligten Teile der Moleküle.

--	--

iii. Zeichnen Sie die Strukturen zweier **beliebiger Diastereomere** dieser Reaktion in die vorgesehenen Kästchen. Verwenden Sie die Keilstrich-Schreibweise ( —, ..... ) um die Stereochemie darzustellen. Zur Vereinfachung verwenden Sie **R** und **R'** für die nicht an der Reaktion beteiligten Teile der Moleküle.

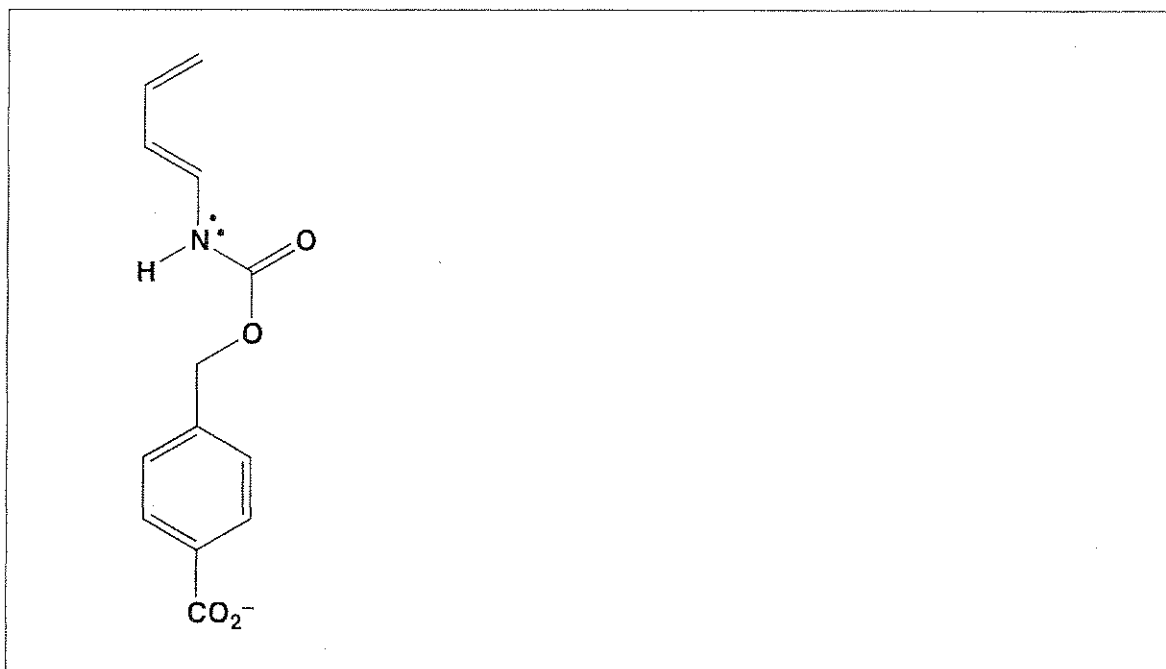
--	--

Name:

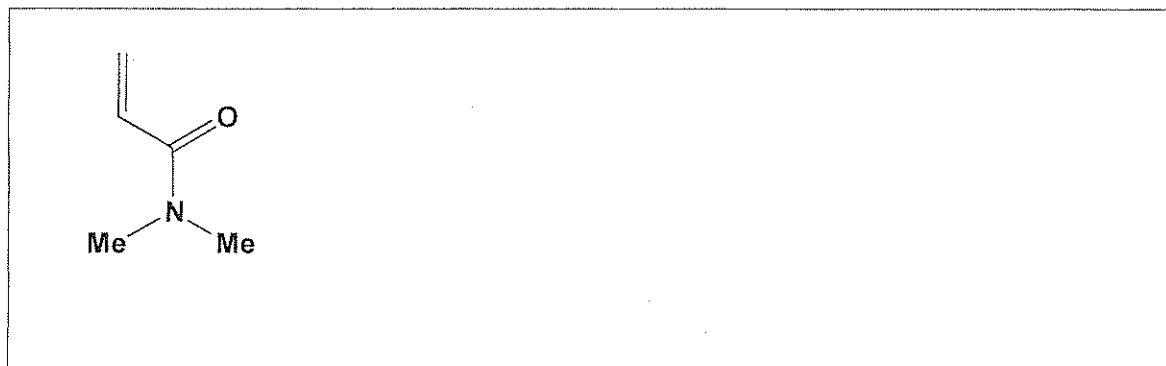
Code: LIE

b) Die Geschwindigkeit und Regioselektivität einer Diels-Alder-Reaktion hängen davon ab, wie gut die Elektronenverteilung der beiden Reaktanten zu einander passen. Die Strukturen des Diens und des Dienophils aus Teil a sind unten angegeben.

i. Markieren Sie mit einem Kreis das Kohlenstoff-Atom des Diens, welches eine erhöhte Elektronendichte besitzt und daher als Elektronendonator fungieren kann. Zeichnen Sie eine Resonanzstruktur des Diens, um Ihre Wahl zu begründen. Zeichnen Sie bei dieser Resonanzstruktur alle Formalladungen ein.



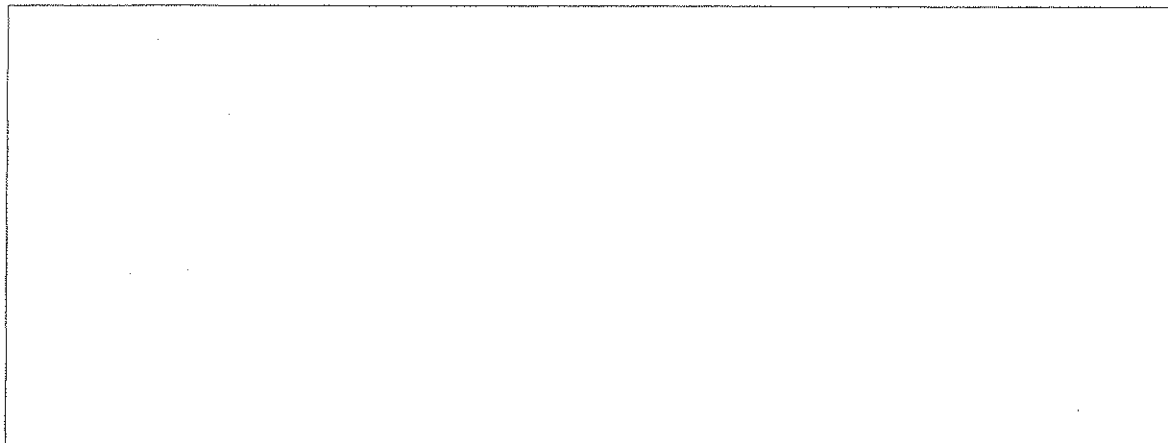
ii. Markieren Sie mit einem Kreis das Kohlenstoff-Atom des Dienophils, welches eine verringerte Elektronendichte besitzt und daher als Elektronenakzeptor fungieren kann. Zeichnen Sie eine Resonanzstruktur des Dienophils, um Ihre Wahl zu begründen. Zeichnen Sie bei dieser Resonanzstruktur alle Formalladungen ein.



Name:

Code: LIE

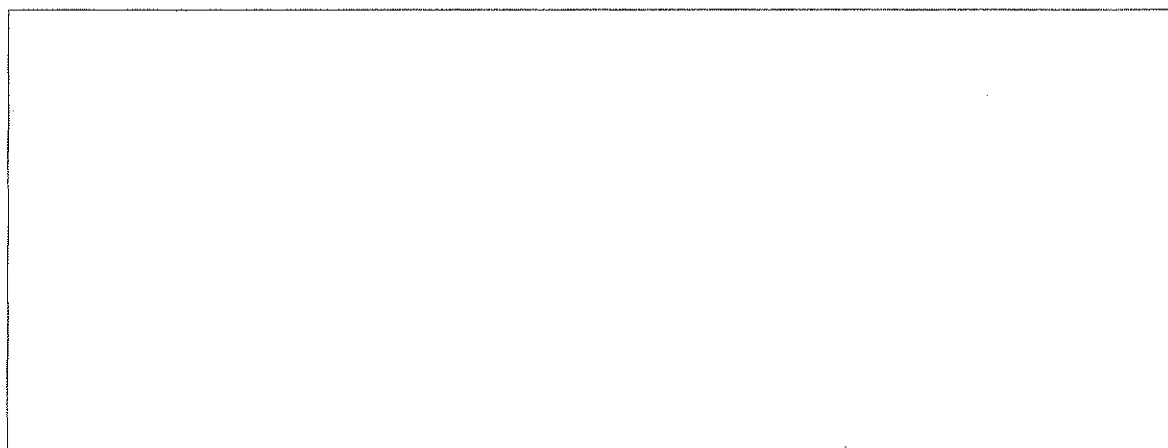
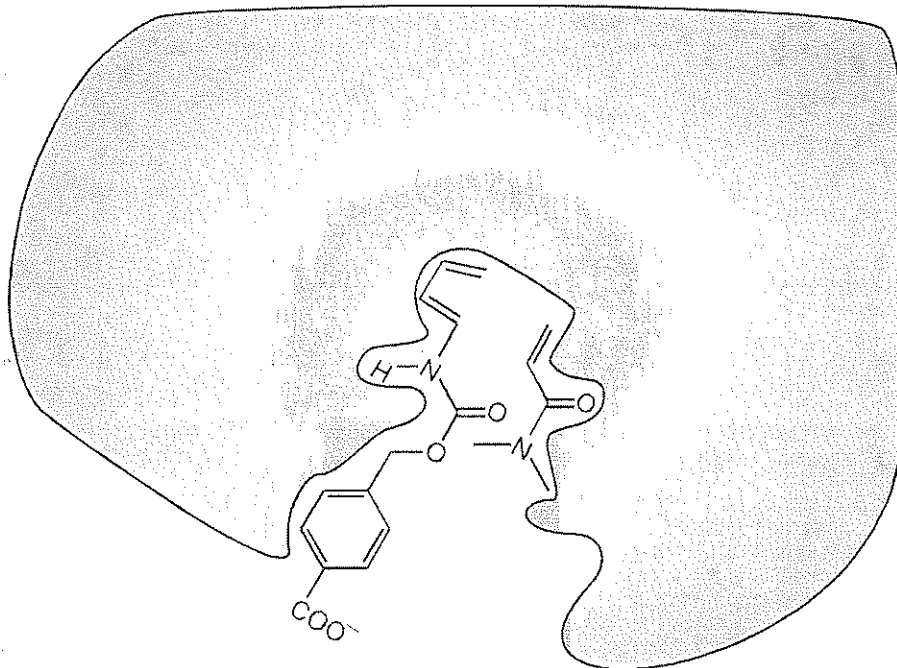
iii. Zeichnen Sie, basierend auf Ihren Zuordnungen in den Teilen (i) und (ii), die Strukturformel des zu erwartenden Hauptproduktes der unkatalysierten Diels-Alder-Reaktion. Die Stereochemie muss nicht angegeben werden.



Name: .

Code: LIE

c) Die Abbildung unten zeigt die Bindung der beiden Diels-Alder-Reaktanten an das aktive Zentrum des künstlichen Enzyms, bevor sie den Übergangszustand erreichen. Der graue Bereich zeigt einen Querschnitt durch das Enzym. Bei der Bindung an das aktive Zentrum liegt das Dienophil **unterhalb** der Querschnittsebene und das Dien **oberhalb**. Zeichnen Sie das Produkt der enzymatisch katalysierten Reaktion in das Kästchen. Berücksichtigen Sie hierbei die Stereochemie des Produktes und verwenden Sie Keilstrich-Schreibweise sowie **R** und **R'** wie in Beispiel a.



**d)** Kennzeichnen Sie mit einem Kreis bei jeder der folgenden Aussagen über Enzyme (künstlich oder natürlich), ob die Aussage wahr oder falsch ist.

**i.** Der Übergangszustand ist stärker an das Enzym gebunden als die Reaktanten oder die Produkte.

**wahr**                      **falsch**

**ii.** Enzyme verändern die Gleichgewichtskonstante der Reaktion zu Gunsten der Produkte.

**wahr**                      **falsch**

**iii.** Die Aktivierungsentropie wird durch die enzymatische Katalyse im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion immer erhöht.

**wahr**                      **falsch**



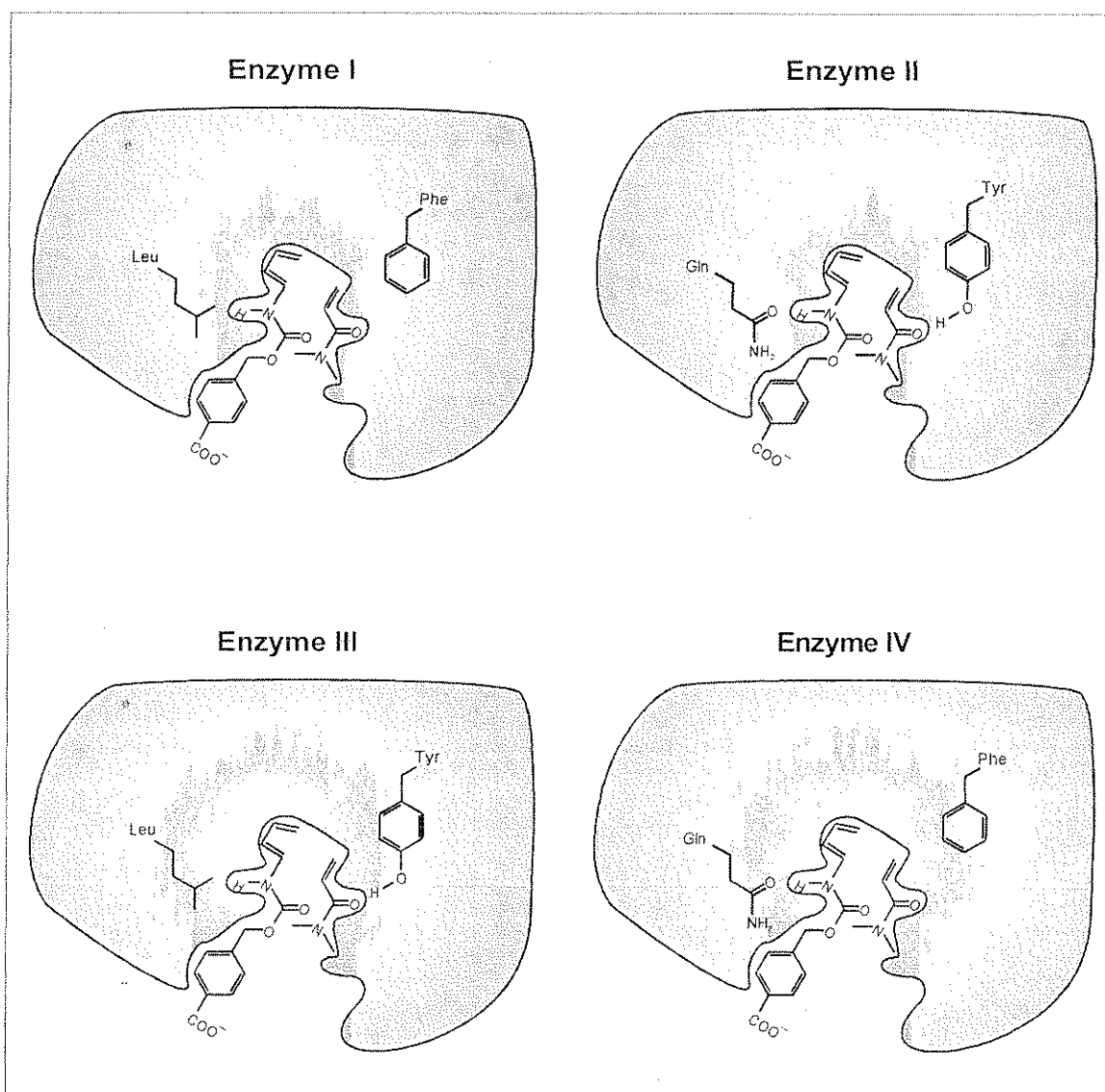
Name:

Code: LIE

e) Es wurden künstliche Enzyme mit unterschiedlicher katalytischer Aktivität hergestellt (Enzyme I, II, III und IV, siehe Abbildung unten). Es sind jeweils zwei der Aminosäuren, durch die sich die Enzyme unterscheiden, eingezeichnet. Nehmen Sie an, dass sich die dargestellten funktionellen Gruppen des Enzyms beim Übergangszustand in grosser Nähe zu den Reaktanten befinden.

Welches dieser vier Enzyme wird die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion am stärksten erhöhen?

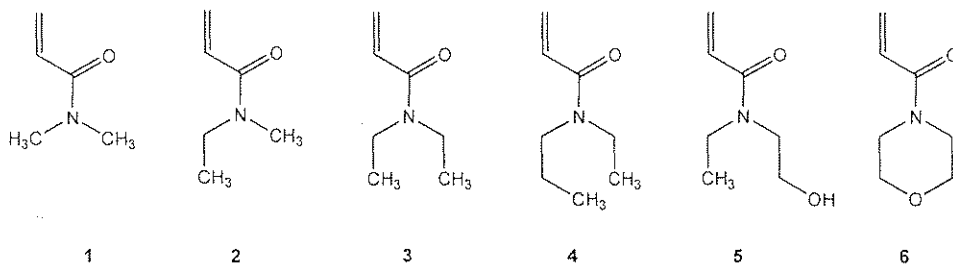
Enzym Nr.



Name:

Code: LIE

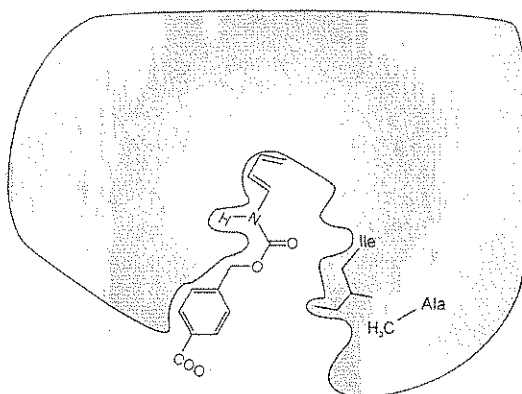
f) Um die Substratspezifität der künstlichen Enzyme **V** und **VI** (siehe unten) zu untersuchen, wurden die folgenden Dienophile **1** – **6** getestet.



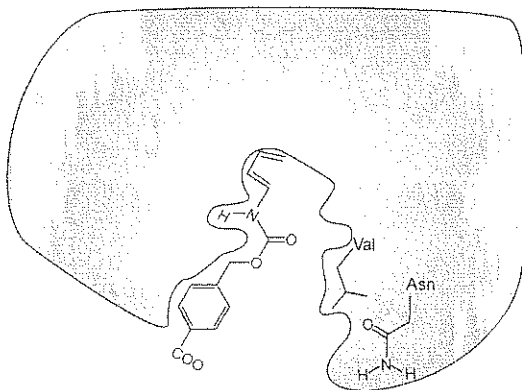
Dienophil **Nr. 1** reagiert am schnellsten mit dem künstlichen **Enzym V**. Dagegen katalysiert das künstliche **Enzym VI** die Reaktion eines anderen Dienophils bevorzugt. Welches der oben angegebenen Dienophile sollte in einer durch das **Enzym VI** katalysierten Diels-Alder-Reaktion am schnellsten reagieren?

Dienophil Nr.

Enzyme V



Enzyme VI

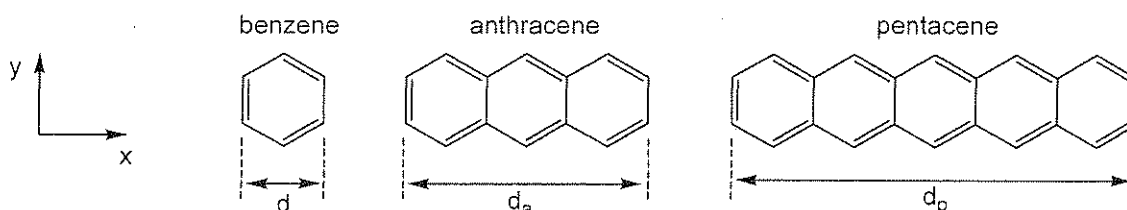


## AUFGABE 8

8.3% der Gesamtpunkte

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Aufgabe 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8.3%

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind Luftschadstoffe, sowie Bestandteile von organischen Leuchtdioden und kommen im interstellaren Raum vor. Diese Aufgabe beschäftigt sich mit linearen PAKs. Diese PAKs haben alle die Breite eines Benzolringes aber unterschiedliche Längen. Beispiele sind Benzol (*engl.* benzene), Anthracen und Pentacen, deren Strukturformeln unten angegeben sind. Ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften hängen von der Delokalisierung ihrer  $\pi$ -Elektronen ab.



- a. Die Länge des Benzolringes beträgt  $d = 240$  pm. Verwenden Sie diese Information, um die Längen von Anthracen ( $d_a$ ) und Pentacen ( $d_p$ ) entlang der x-Achse zu ermitteln.

Anthracen:  $d_a =$

Pentacen:  $d_p =$

- b. Nehmen Sie zur Vereinfachung an, dass der Aufenthaltsbereich der  $\pi$ -Elektronen bei Benzol auf ein Quadrat beschränkt ist. Nach diesem Modell entsprechen die  $\pi$ -Elektronen der PAKs freien Teilchen, die sich in einem zwei-dimensionalen rechteckigen Kasten in der xy-Ebene befinden.

Für Elektronen in einem zwei-dimensionalen rechteckigen Kasten in der xy-Ebene lassen sich die quantisierten Energieniveaus durch folgende Gleichung beschreiben:

$$E = \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

In dieser Gleichung sind die natürlichen Zahlen  $n_x$  und  $n_y$  (1 bis  $\infty$ ) die Quantenzahlen, die die Energieniveaus angeben.  $h$  ist das Planck'sche Wirkungsquantum,  $m_e$  ist die Masse des Elektrons und  $L_x$  und  $L_y$  sind die Längen des Kastens in x- bzw. y-Richtung.

Behandeln Sie bei dieser Aufgabe die  $\pi$ -Elektronen der PAKs als Teilchen in einem zweidimensionalen Kasten. In diesem Fall sind die Quantenzahlen  $n_x$  und  $n_y$  von einander **unabhängig**.

i. Gehen Sie davon aus, dass die Länge  $d$  sowohl die Abmessungen des Benzolrings in x- wie auch in y-Richtung angibt. Geben Sie eine allgemeine Formel für die quantisierten Energieniveaus von linearen PAKs in Abhängigkeit von den Quantenzahlen  $n_x$  und  $n_y$ , der Länge  $d$ , der Anzahl der kondensierten Ringe  $w$  und von den Konstanten  $h$  und  $m_e$  an.

ii. Das Energieniveauschema für Pentacen zeigt die Abfolge der besetzten und des niedrigsten unbesetzten Energieniveaus in Abhängigkeit ihrer Quantenzahlen ( $n_x; n_y$ ). Dabei werden die Elektronen mit entgegengesetztem Spin als Pfeile dargestellt.

Pentacen:

— (3; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (9; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (2; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (1; 2)  
 $\uparrow\downarrow$  (8; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (7; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (6; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (5; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (4; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (3; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (2; 1)  
 $\uparrow\downarrow$  (1; 1)

Name: .

Code: LIE :

Ein qualitatives Energieniveauschema von Anthracen ist unten angegeben. Beachten Sie, dass manche Energieniveaus die gleiche Energie haben können. Geben Sie die  $\pi$ -Elektronen von Anthracen durch die entsprechenden Pfeile an. Bestimmen Sie die Quantenzahlen  $n_x$  und  $n_y$  für die besetzten und das niedrigste unbesetzte Energieniveau in der Abbildung. Schreiben Sie diese in die leeren Klammern.

Anthracen:

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )    \_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

iii. Entwerfen Sie ein Energieniveauschema der besetzten und des niedrigsten unbesetzten Energieniveaus für Benzol und geben Sie die  $\pi$ -Elektronen durch die entsprechenden Pfeile an. Bestimmen Sie zusätzlich die Quantenzahlen  $n_x$  und  $n_y$  für alle angegebenen Energieniveaus. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Modell für ein Teilchen in einem zweidimensionalen Kasten die gleichen Energieniveaus ergibt wie andere Modelle.

Name:

Code: LIE

iv. Häufig ist die Reaktivität von PAKs umgekehrt proportional zu der Energielücke  $\Delta E$  zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Energieniveau. Berechnen Sie die Energielücke  $\Delta E$  (in Joule) für Benzol, Anthracen und Pentacen. Verwenden Sie dazu Ihre Resultate aus Aufgabenteil (ii) und (iii) für Anthracen und Benzol. Wenn Sie die Teilaufgaben (ii) und (iii) nicht lösen konnten, verwenden Sie (2; 2) für das höchste besetzte Energieniveau und (3; 2) für das niedrigste unbesetzte Energieniveau (dies sind möglicherweise falsche Werte).

$\Delta E$  für Benzol:

$\Delta E$  für Anthracen:

$\Delta E$  für Pentacen:

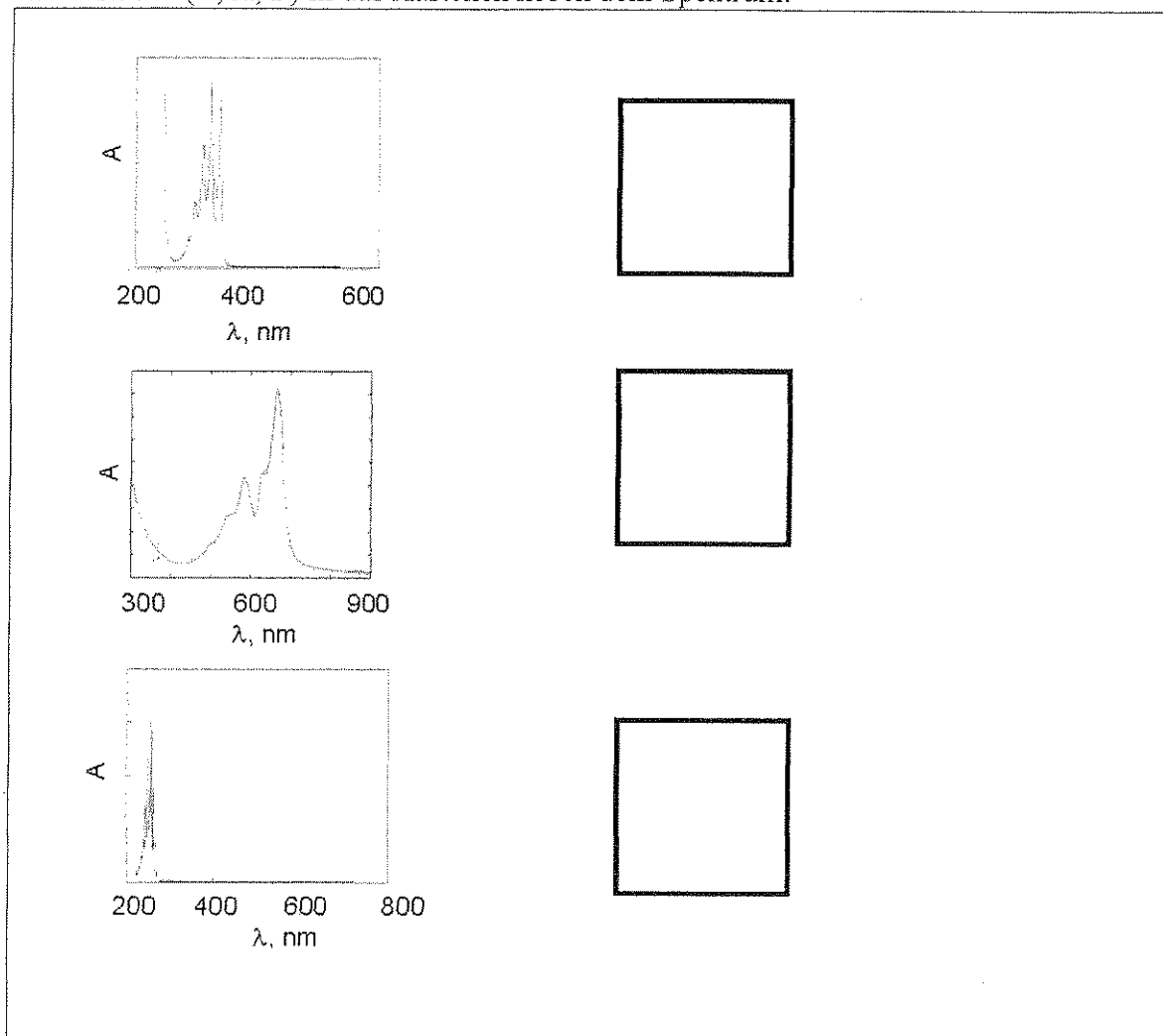
Name:

Code: LIE

Ordnen Sie Benzol (**B**), Anthracen (**A**) und Pentacen (**P**) nach steigender Reaktivität indem Sie die entsprechenden Buchstaben von links nach rechts in das Kästchen unten eintragen.

Geringste Reaktivität -----> Höchste Reaktivität

v. Die Absorptionsspektren (Molare Absorption vs. Wellenlänge) für Benzol (**B**), Anthracen (**A**) und Pentacen (**P**) sind unten abgebildet. Ordnen Sie auf Grund einer qualitativen Abschätzung die Spektren den jeweiligen Molekülen zu. Verwenden Sie dabei das "Teilchen im Kasten"-Modell und schreiben Sie den entsprechenden Buchstaben (**B**, **A**, **P**) in das Kästchen neben dem Spektrum.

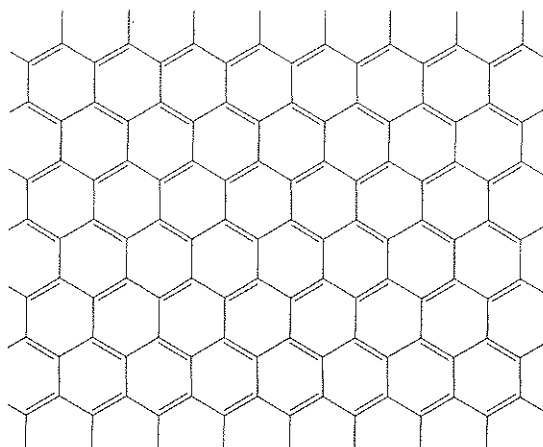


c. Graphen ist eine Schicht von Kohlenstoffatomen, die in einer zweidimensionalen Bienenwabenstruktur angeordnet sind. Es kann als Grenzfall eines PAKs mit nahezu unendlicher Längen in zwei Dimensionen angesehen werden. Andrei Geim und Konstantin Novoselov erhielten für bahnbrechende Versuche mit Graphen 2010 den Nobelpreis für Physik.

Name:

Code: LIE

Betrachten Sie eine Graphenschicht mit den Abmessungen  $L_x = 25 \text{ nm}$  und  $L_y = 25 \text{ nm}$ .  
Siehe Abbildung unten.



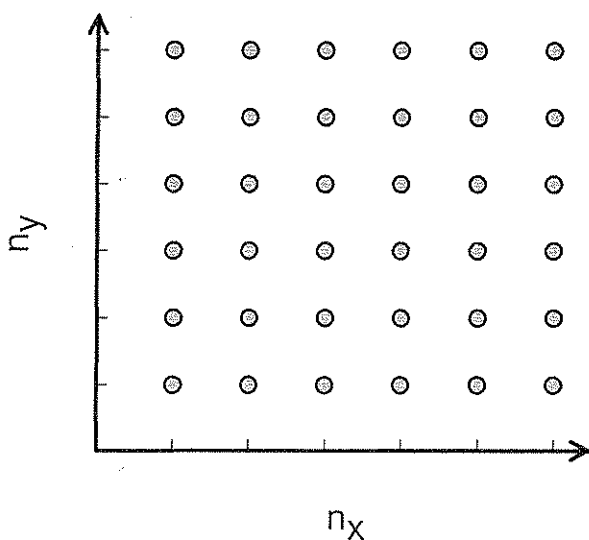
- i. Der Flächeninhalt einer hexagonalen Einheit aus sechs Kohlenstoff-Atomen beträgt  $\sim 52400 \text{ pm}^2$ . Berechnen Sie die Anzahl der  $\pi$ -Elektronen in einer Graphenschicht von  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ . Für diese Aufgabe können Sie die Elektronen am Rand vernachlässigen (D.h. die Elektronen die sich ausserhalb der abgebildeten Sechsecke befinden).

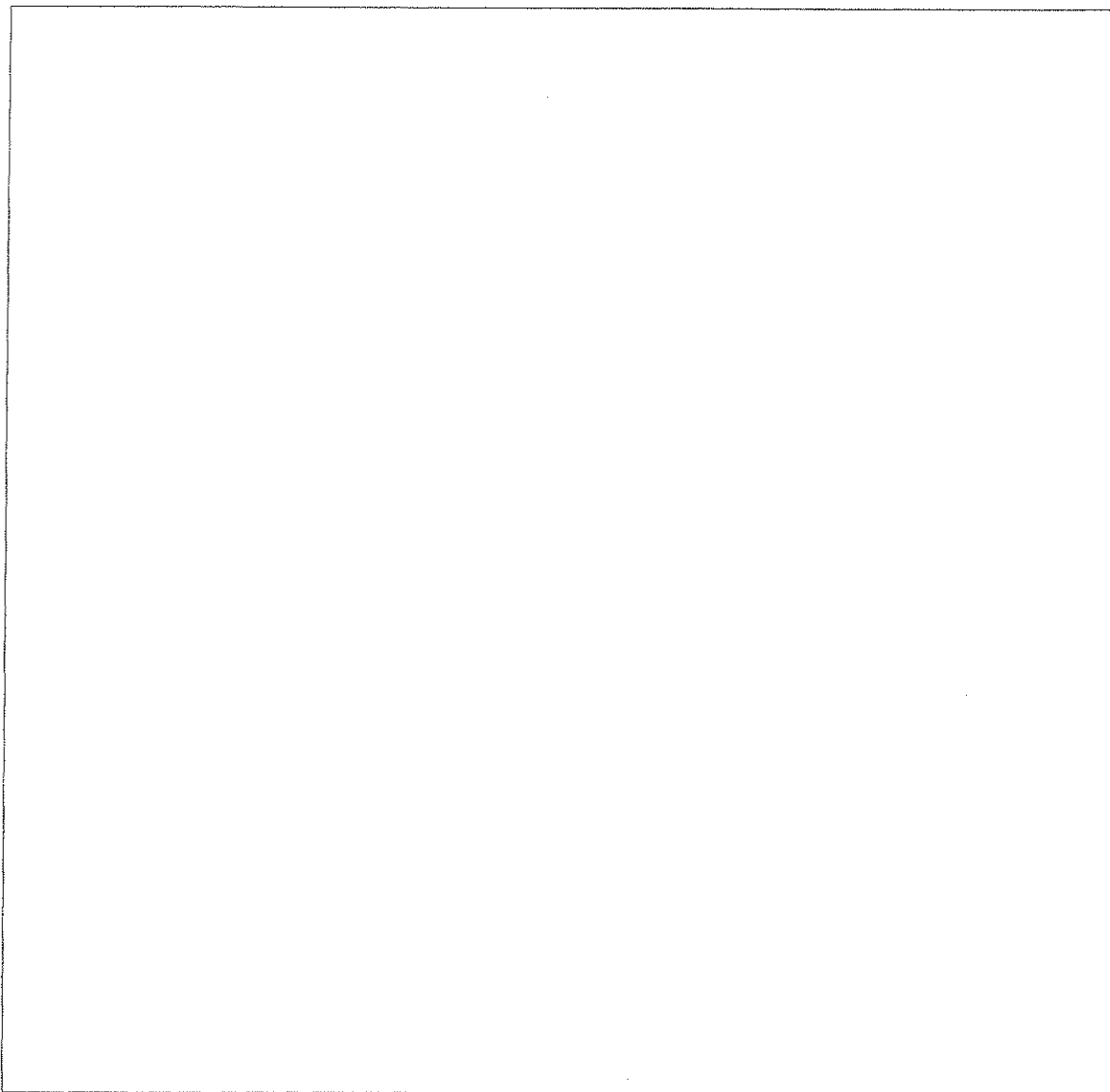


ii. Die  $\pi$ -Elektronen von Graphen können als freie Elektronen in einem zwei-dimensionalen Kasten betrachtet werden.

In einem System mit einer grossen Anzahl von Elektronen, gibt es kein einzelnes höchstes besetztes Energieniveau. Stattdessen gibt es viele Zustände mit nahezu gleicher Energie, wobei die darüberliegenden Energieniveaus unbesetzt sind. Diese höchsten besetzten Energieniveaus legen das sogenannte Fermi-Niveau fest. Das Fermi-Niveau in Graphen besteht aus zahlreichen Kombinationen der Quantenzahlen  $n_x$  und  $n_y$ .

Berechnen Sie den Energieunterschied des Fermi-Niveaus eines  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$  grossen Graphen-Quadrats zu dem niedrigsten besetzten Energieniveau. Dieses niedrigste besetzte Energieniveau hat eine sehr kleine Energie und kann daher näherungsweise Null gesetzt werden. Um dieses Problem zu lösen, kann man die verschiedenen  $(n_x, n_y)$ -Quantenzustände als Punkte in einem zwei-dimensionalen Gitter (siehe Abbildung) betrachten. Überlegen Sie, wie diese Quantenzustände mit Elektronenpaaren besetzt werden. Für die Anzahl der Elektronen verwenden Sie Ihr Ergebnis von Teil (i). Wenn Sie die Teilaufgabe (i) nicht lösen konnten, verwenden Sie einen Wert von 1000 (dies ist möglicherweise ein falscher Wert).





iii. Die Leitfähigkeit von graphenartigen Materialien ist umgekehrt proportional zur Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten unbesetzten und dem höchsten besetzten Energieniveau. Verwenden Sie die bisherigen Informationen für die  $\pi$ -Elektronen in PAKs und Graphen, um abzuschätzen ob die Leitfähigkeit eines  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$  grossen Graphenquadrats geringer, gleich oder grösser ist als die Leitfähigkeit eines  $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$  grossen Graphenquadrats (dies ist das bisher grösste hergestellte Graphenquadrat). Markieren Sie die richtige Antwort mit einem Kreis.

geringer

gleich

grösser