



ACS
Chemistry for Life®
AMERICAN CHEMICAL SOCIETY



Washington, D.C. • USA



2012 International Chemistry Olympiad

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 Notizzettel.
- 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 K

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

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

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

Kreisfläche, πr^2

Kreisumfang, $2\pi r$

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

Kugeloberfläche, $4\pi r^2$

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

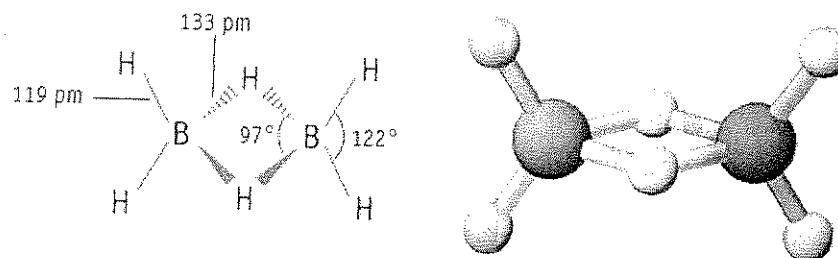
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
138,906	140,115	140,908	144,24	(144,91)	150,36	151,965	157,25	158,925	162,50	164,930	167,26	168,934	173,04	174,04
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1,87	1,83	1,82	1,81	1,83	1,80	2,04	1,79	1,76	1,75	1,74	1,73	1,72	1,94	1,72
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
(227,03)	232,038	231,036	238,029	(237,05)	(244,06)	(243,06)	(247,07)	(247,07)	(251,08)	(252,08)	(257,10)	(258,10)	(259,1)	(260,1)
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
1,88	1,80	1,56	1,38	1,56	1,59	1,73	1,74	1,72	1,72	1,99	2,03			

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.

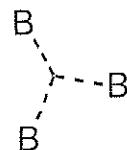
Substanz	Aggregatzustand (25 °C, 1 bar)	Massenprozent an Bor	Molare Masse (g/mol)
A	flüssig	83.1	65.1
B	fest	88.5	122.2

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 BH₂-Gruppen im Molekül

Die *styx*-Zahl für B₂H₆ lautet 2002. Zeichnen Sie die Struktur eines Tetraborans, B₄H₁₀, mit der *styx*-Zahl 4012.

Name:

Code: CHE

iii. Eine Borverbindung enthält Bor, Kohlenstoff, Chlor und Sauerstoff (B_4CCl_6O). Spektroskopische Messungen zeigen, dass im Molekül tetraedrische und trigonal-planare 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: CHE

b. Thermochemie von Borverbindungen

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

Bindung	Dissoziationsenthalpie (kJ/mol)
---------	---------------------------------

B–Cl	443
------	-----

Cl–Cl	242
-------	-----

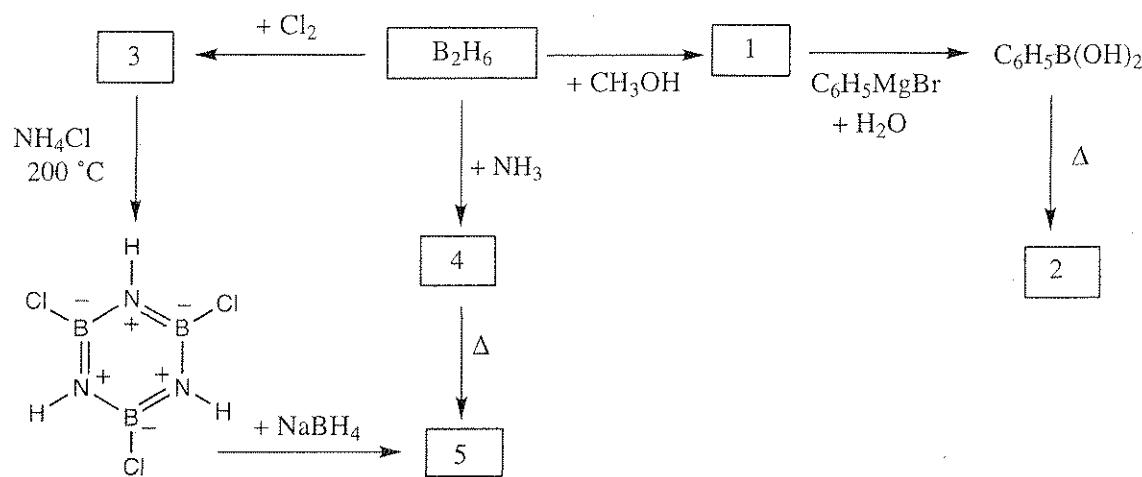
Verbindung	Δ_fH° (kJ/mol)
------------	----------------------------

$BCl_3(g)$	–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:

- a. Der Siedepunkt von Verbindung 5 ist 55 °C.
 - b. Alle Reagenzien in den Reaktionen werden im Überschuss eingesetzt.
 - c. Die Gefrierpunktserniedrigung von 0.312 g der Verbindung 2 in 25.0 g Benzol ist 0.205 °C. Die Gefrierpunktserniedrigungskonstante für Benzol ist 5.12 °C/molal (molal = mol/kg).

Name:

Code: CHE

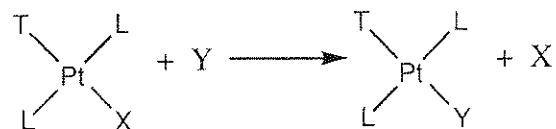
Nummer	Molekülstruktur
1	
2	
3	
4	
5	

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.

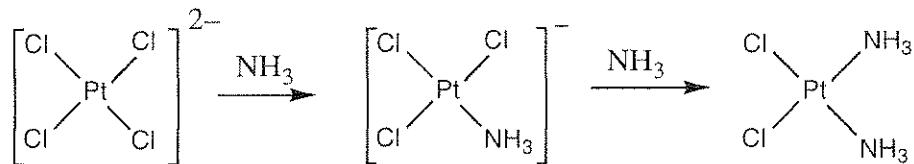
Platin und andere Metalle der Gruppe 10 bilden quadratisch-planare Komplexe, deren Bildungsmechanismen intensiv erforscht wurden. Es ist zum Beispiel bekannt, dass Substitutionsreaktionen an diesen Komplexen unter Erhaltung der Stereochemie ablaufen.



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 Moleköl oder Ion aus der folgenden Liste, so nimmt die Geschwindigkeit einer Substitution in der Trans-Stellung von links nach rechts ab.



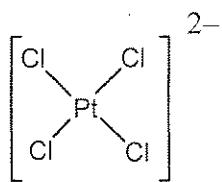
Die Synthesen von *cis*- und *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ basieren auf dem *Trans-Effekt*. Die Herstellung des *cis*-Isomers (Cisplatin, ein Chemotherapeutikum für Krebs) beinhaltet die Reaktion von K₂PtCl₄ mit Ammoniak.



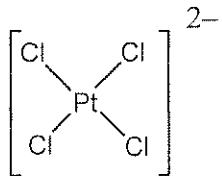
- i. Zeichnen Sie alle möglichen Stereoisomere quadratisch-planarer Platin(II)-Verbindungen mit der Summenformel $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ ($\text{py} = \text{Pyridin}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

- 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 PtCl_4^{2-} , NH_3 und NO_2^- als Reagenzien an. Die Reaktionen sind kinetisch durch den *Trans-Effekt* kontrolliert.

cis-Isomer:



trans-Isomer:



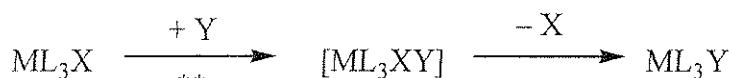
b. Kinetische Untersuchung der Substitutionsreaktionen an quadratisch-planaren Komplexen

Substitutionen des Liganden X durch Y in quadratisch-planaren Komplexen



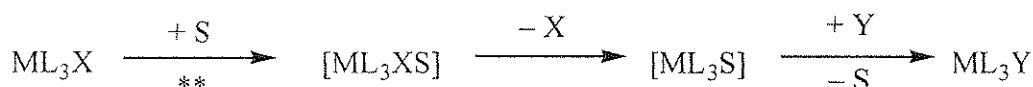
können nach einem oder beiden der folgenden Mechanismen ablaufen:

- *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 ML_3Y gebildet.



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

- *Lösungsmittel-unterstützte Substitution:* Ein Lösungsmittelmolekül S koordiniert an das zentrale Metallatom. Dabei entsteht ML_3XS , von welchem der Ligand X eliminiert wird und sich dabei ML_3S bildet. Y verdrängt dann S schnell und bildet ML_3Y .



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

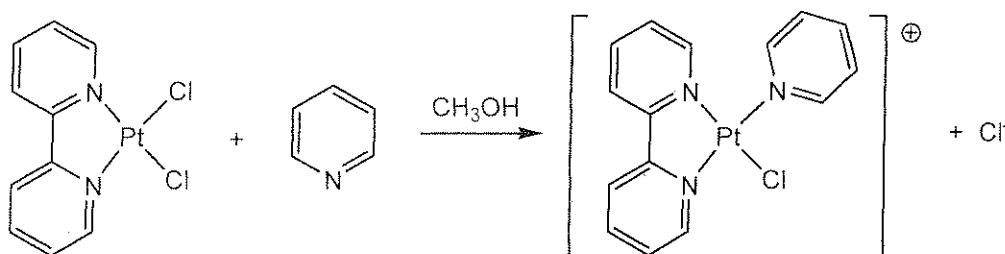
Das Geschwindigkeitsgesetz für solche Substitutionen lautet insgesamt:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = k_S[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

Falls $[Y] \gg [ML_3X]$, dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit = $k_{\text{obs}}[ML_3X]$.

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

Ein Beispiel ist die Verdrängung eines Cl^- -Liganden in einem quadratisch-planaren Platin(II)-Komplex, ML_2X_2 , durch Pyridin (C_5H_5N). (Das obige Schema für ML_3X gilt auch für ML_2X_2 .)



Name:

Code: CHE

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

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

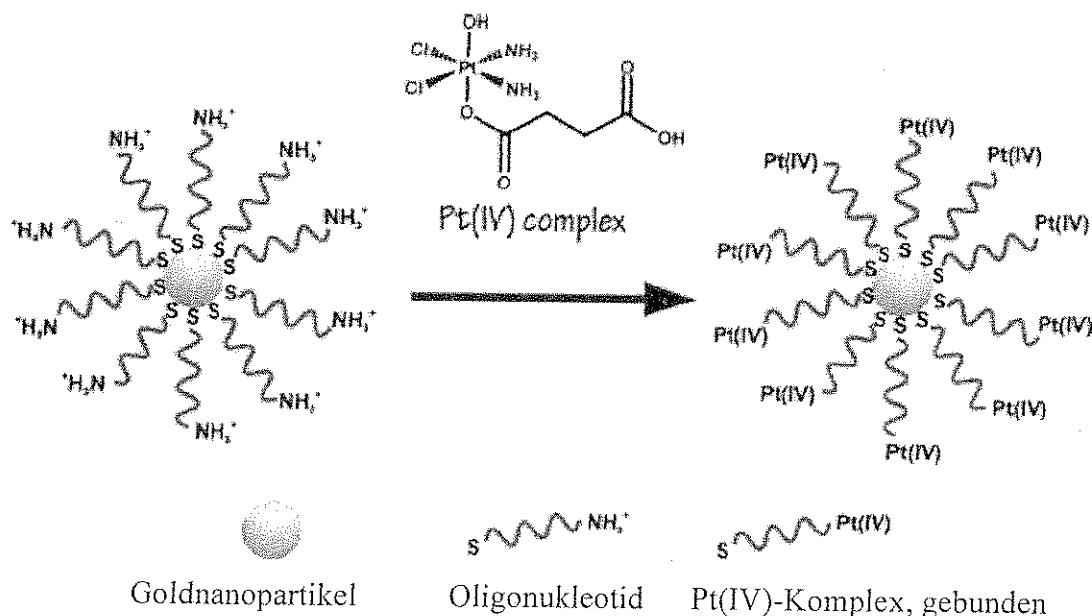
- i. Berechnen Sie die Werte von k_s und k_y . Dafür kann das unten stehende Raster verwendet werden. Geben Sie jeweils die korrekte Einheit für jede Konstante an.

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

	Das meiste Pyridinprodukt entsteht über die Lösungsmittel-unterstützte Substitution (k_s).
	Das meiste Pyridinprodukt entsteht über die direkte Substitution (k_Y).
	Beide Reaktionswege produzieren vergleichbare Produktmengen.
	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 Oligonukleotid-Platin(IV)-Komplex an Goldnanopartikel gebunden.



In den Experimenten werden Goldnanopartikel mit einem Durchmesser von 13 nm verwendet. An jedem Nanopartikel befinden sich 90 Oligonukleotidgruppen, 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 g/cm^3 .)

Name: [REDACTED]

Code: CHE

Masse an Platin

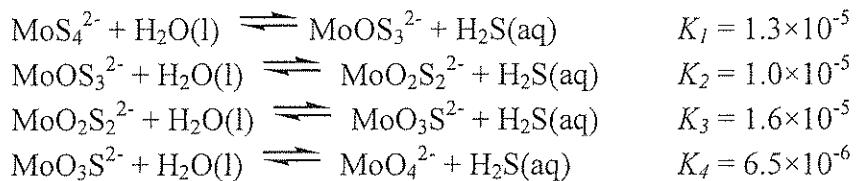
Masse an Gold

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, 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 (H_2S) 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 $1 \times 10^{-7} \text{ M}$ MoO_4^{2-} und $1 \times 10^{-6} \text{ M}$ $\text{H}_2\text{S(aq)}$. Bestimmen Sie die Konzentration von MoS_4^{2-} .

Lösungen von $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} und MoS_4^{2-} zeigen Absorptionsmaxima im Bereich des sichtbaren Lichts bei 395 und 468 nm. Die anderen Ionen und H_2S absorbieren kaum im sichtbaren Bereich. Die molaren Absorptionskoeffizienten (ϵ) bei diesen beiden Wellenlängen sind:

	ϵ bei 468 nm $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ bei 395 nm $\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

- b. Eine Lösung enthält eine Mischung aus MoS_4^{2-} , 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 $6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$. In einer 10.0 cm langen Absorptionszelle 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.

MoO₂S₂²⁻: _____MoOS₃²⁻: _____MoS₄²⁻: _____

Name:

Code: CHE

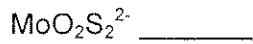
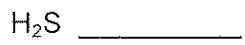
- c. Eine Lösung, die ursprünglich 2.0×10^{-7} mol/l MoS_4^{2-} enthielt, hydrolysiert in einem geschlossenen System. H_2S reichert sich an, bis das Gleichgewicht erreicht ist.
Berechnen Sie die Gleichgewichtskonzentrationen von $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ und aller fünf Mo-haltigen Anionen (MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} und MoS_4^{2-}). Ignorieren Sie hierbei eine mögliche pH-Wert abhängige Protolyse von H_2S zu 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: CHE

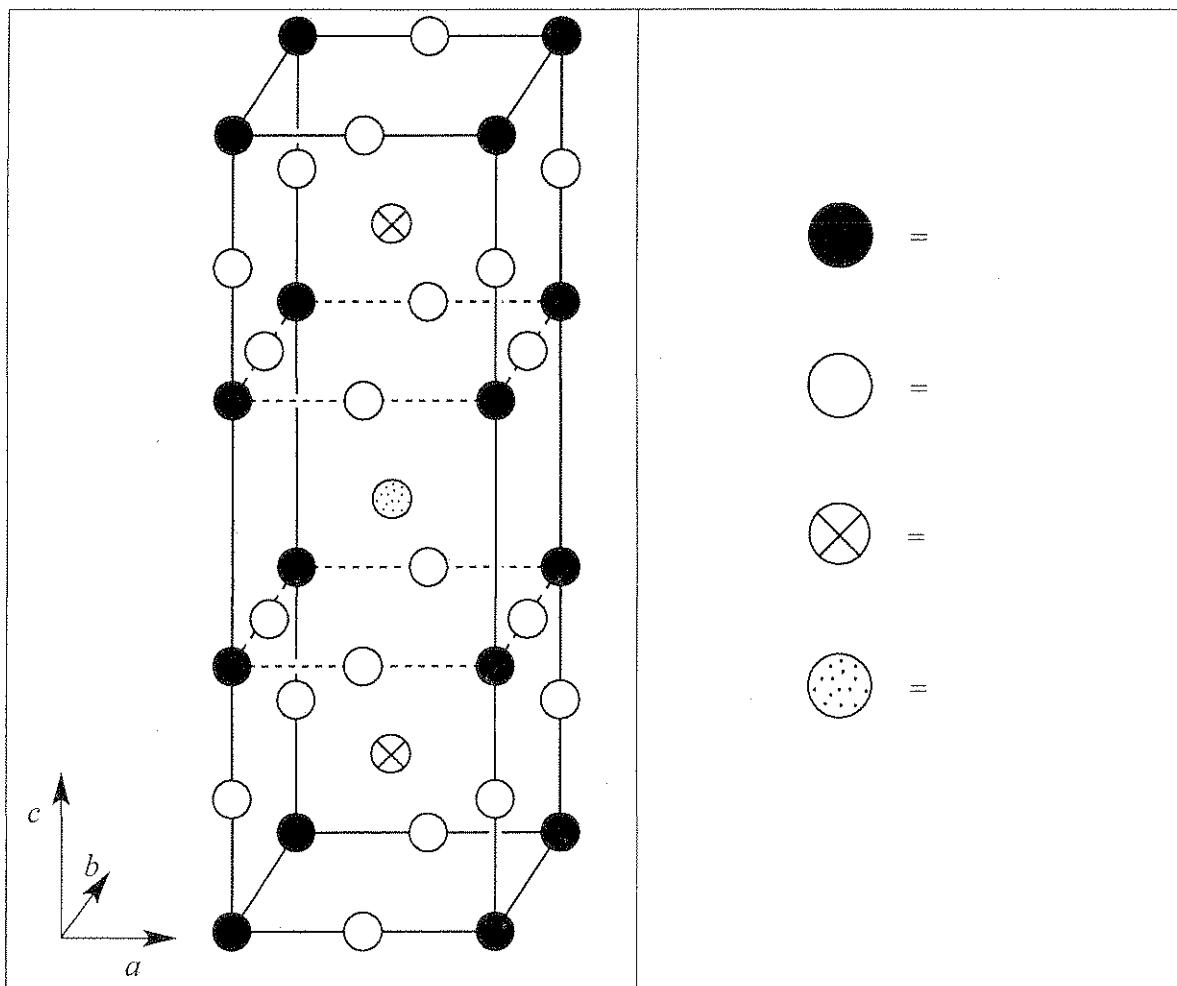


AUFGABE 4**7.8% der Gesamtpunkte**

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: CHE

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 α -Strahlung ($\lambda = 154.2 \text{ pm}$) 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 g cm^{-3} . Sollten Sie keine Werte für a und c aus Teil (b) haben, verwenden Sie $a = 500 \text{ pm}$, $c = 1500 \text{ pm}$.

Dichte =

- d. Löst man YBCO in verdünnter HCl ($c = 1.0 \text{ mol/l}$), entstehen Gasblasen, die durch Gaschromatographie als 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 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 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mit wässriger HCl-Lösung unter 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 Reaktion relevanten Teilchen!

- iii. Formulieren Sie eine ausgelichene 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 HCl mit einem Überschuss von KI in einer Ar-Atmosphäre.

- e. Es werden zwei identische Proben eines YBCO-Materials mit einem unbekannten δ -Wert hergestellt.

Die erste Probe wurde in 5.0 ml einer wässrigen HCl-Lösung mit 1.0 mol/l unter O₂-Entwicklung gelöst. Nach dem Entfernen des Gases durch Kochen und der Zugabe von 10 ml einer 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 KI ($c = 1.0 \text{ mol/l}$) und 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: CHE

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

- ii. Berechnen Sie den Wert für δ in diesen YBCO-Proben.

$\delta =$

AUFGABE 5

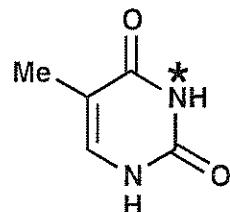
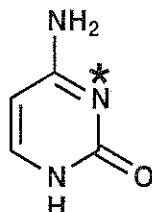
7.0 % der Gesamtpunkte

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 Nukleophil 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 nukleophile N3-Atom (markiert mit *) hat.



(i)

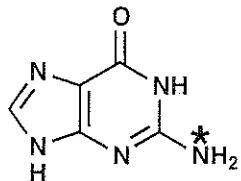
C

T

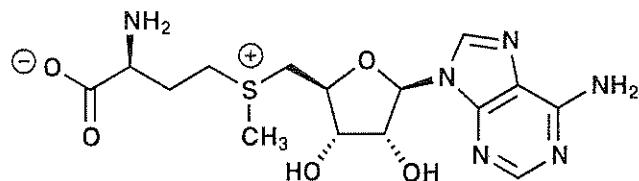
ii. Begründen Sie ihre Wahl, indem Sie zwei weitere Resonanz-Strukturen ihres in i) gewählten Moleküls **zeichnen**. Zeichnen Sie eventuell vorhandene Formalladungen in den Resonanz-Formeln ein.

(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.



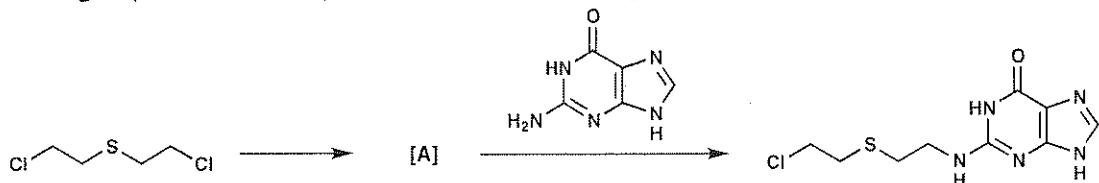
G



SAM

--	--

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

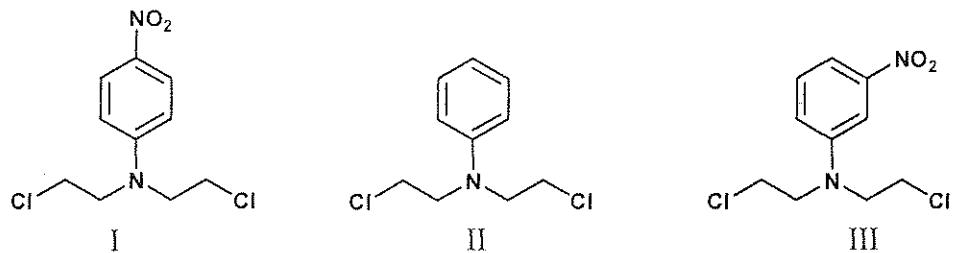


Dabei entsteht zunächst in einer intramolekularen Reaktion die Zwischenstufe A, welche dann DNS-Basen alkyliert. Hierbei entsteht das oben gezeigte Produkt. Zeichnen Sie eine Strukturformel der reaktiven Zwischenstufe A.

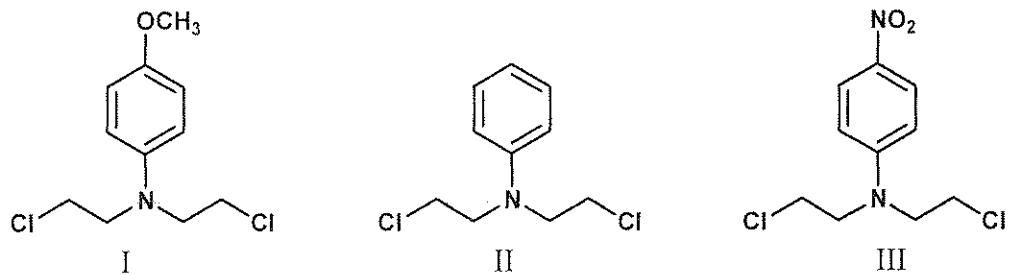
--

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 Nukleophilie 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.

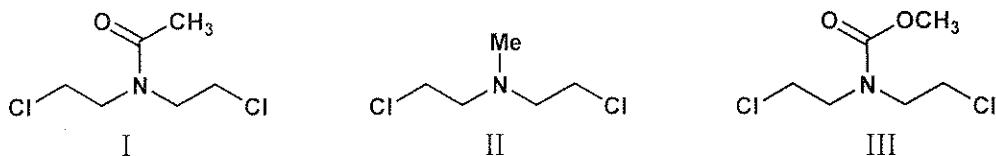
i.

**HÖCHSTE REAKTIVITÄT:****NIEDRIGSTE REAKTIVITÄT:**

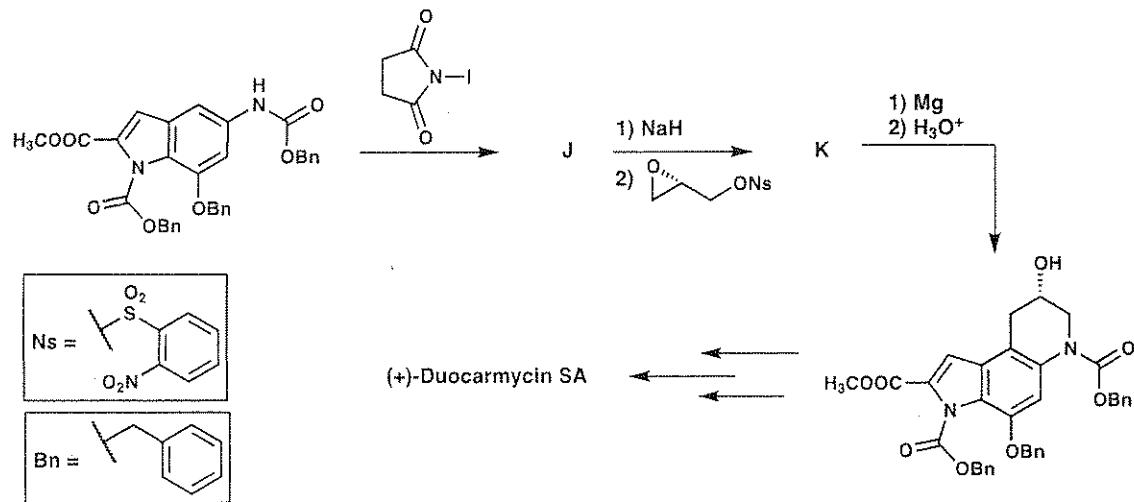
ii.

**HÖCHSTE REAKTIVITÄT:****NIEDRIGSTE REAKTIVITÄT:**

iii.

**HÖCHSTE REAKTIVITÄT:****NIEDRIGSTE REAKTIVITÄT:**

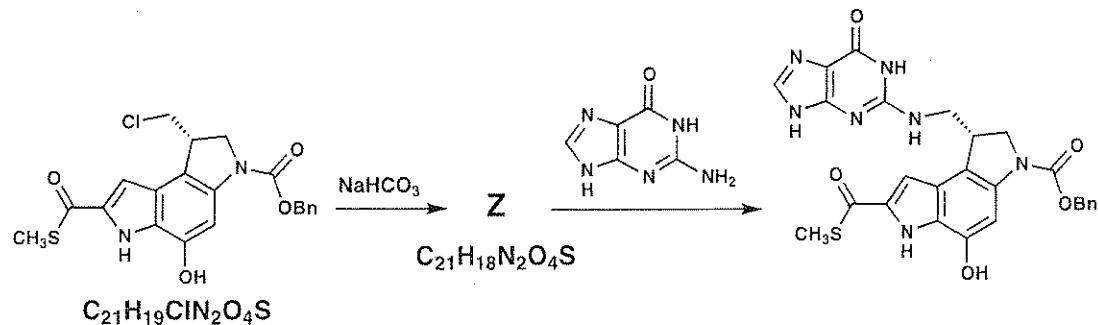
- e. Die Naturstoffklasse der Duocarmycine wird wegen Ihrer Anti-Tumor-Aktivität in der Krebstherapie eingesetzt. Duocarmycin wirkt, indem es DNS alkyliert. Im folgenden Schema sind einige Schritte einer asymmetrischen Totalsynthese von (+)-Duocarmycin SA abgebildet. Zeichnen Sie die Strukturformeln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



J

K

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.

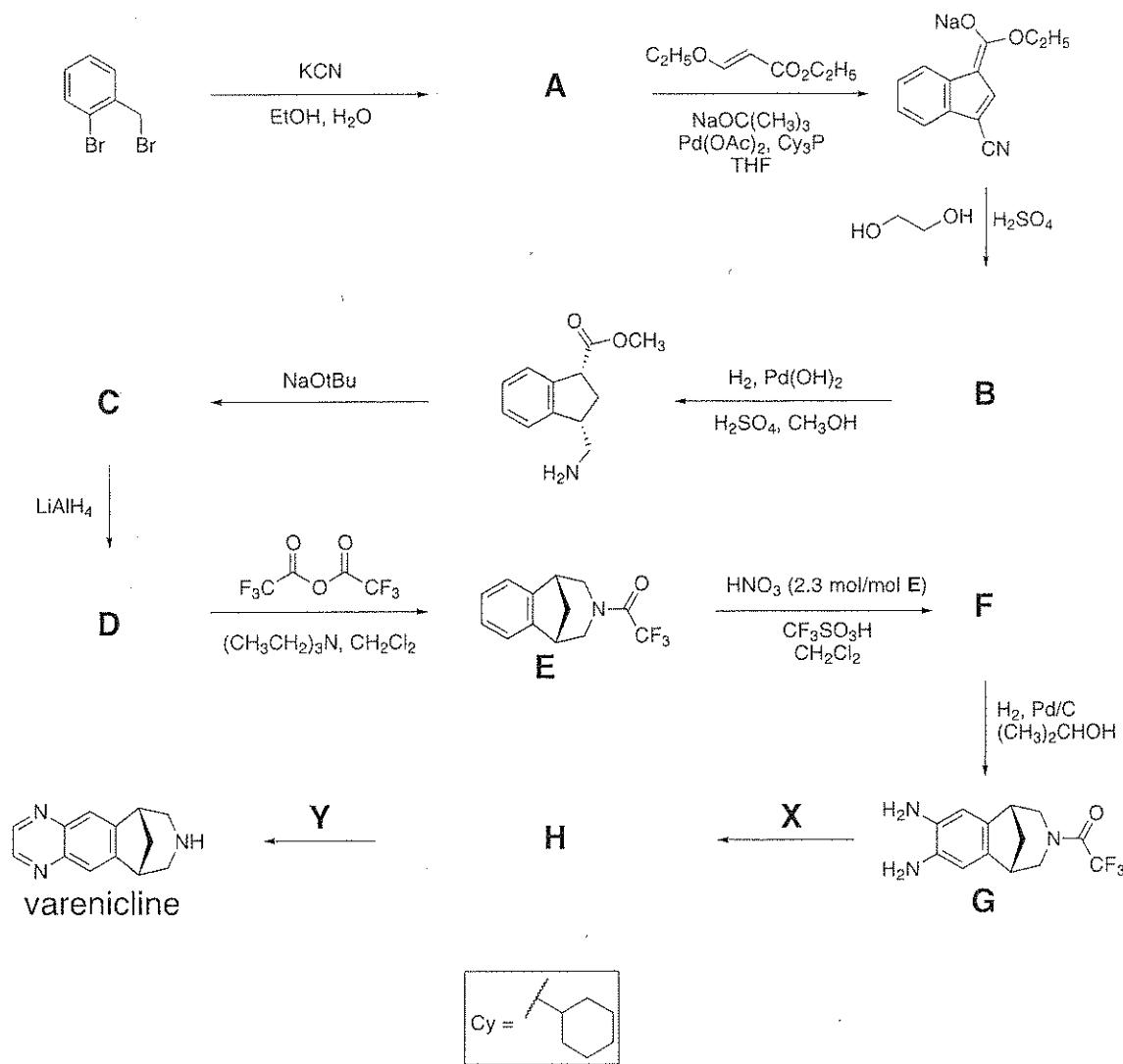


AUFGABE 6

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 Syntheseschema hergestellt. Alle Verbindungen (**A** – **H**) sind neutrale, isolierbare Spezies.



Name:

Code: CHE

a. Zeichnen Sie die Strukturformel von Verbindung A.

A

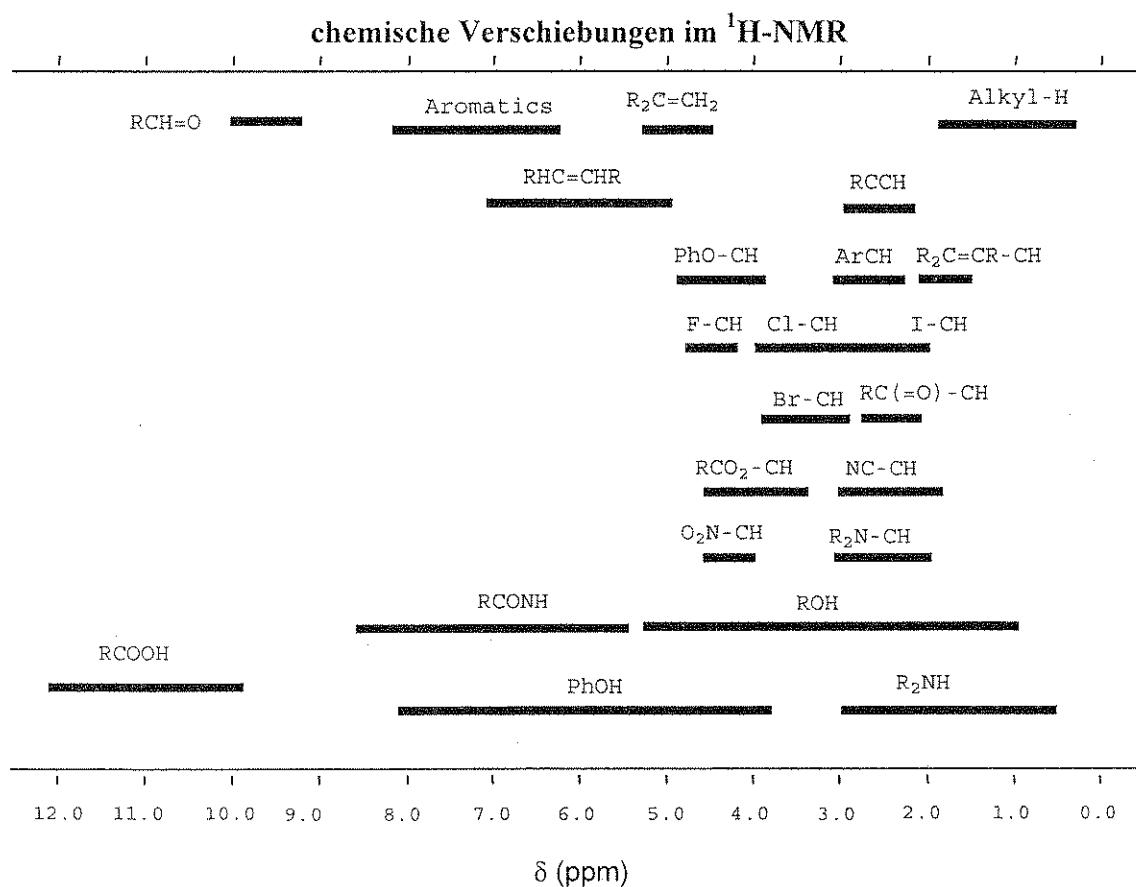
Name:

Code: CHE

b. Zeichnen Sie die Strukturformel von Verbindung B in Übereinstimmung mit den folgenden ^1H -NMR-Daten:

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

B



Name:

Code: CHE

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

C	D
F	

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**.

X	Y
H	

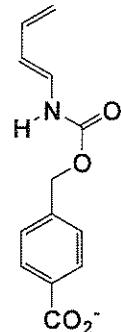
AUFGABE 7**7.5 % der Gesamtpunkte**

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

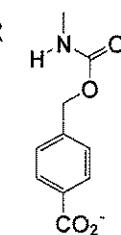
Ein künstliches Enzym wurde so synthetisiert, dass es in der Lage ist, die unten abgebildeten Moleküle (Dien und Dienophil) zu binden und eine Diels-Alder-Reaktion zu katalysieren.

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

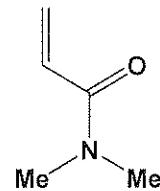
- i. Zeichnen Sie die Strukturen zweier beliebiger **Regioisomere** dieser Reaktion in die vorgesehenen Keilstrich-Schreibweise (—,) um die Stereochemie darzustellen. Zur Vereinfachung verwenden Sie R und R' für die nicht an der Reaktion beteiligten Teile der Moleküle.



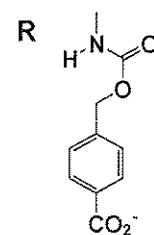
Dienophil



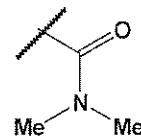
Dien



Dienophil



Dien



R'

--	--

Name:

Code: CHE

- 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.

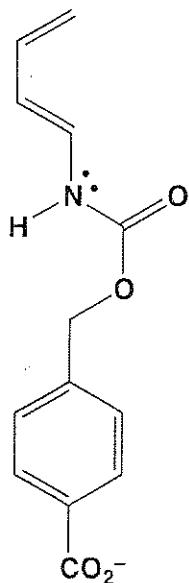
--	--

- 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.

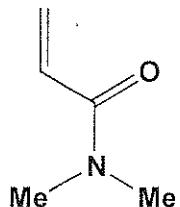
--	--

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 Dien und des Dienophils aus Teil a sind unten angegeben.

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



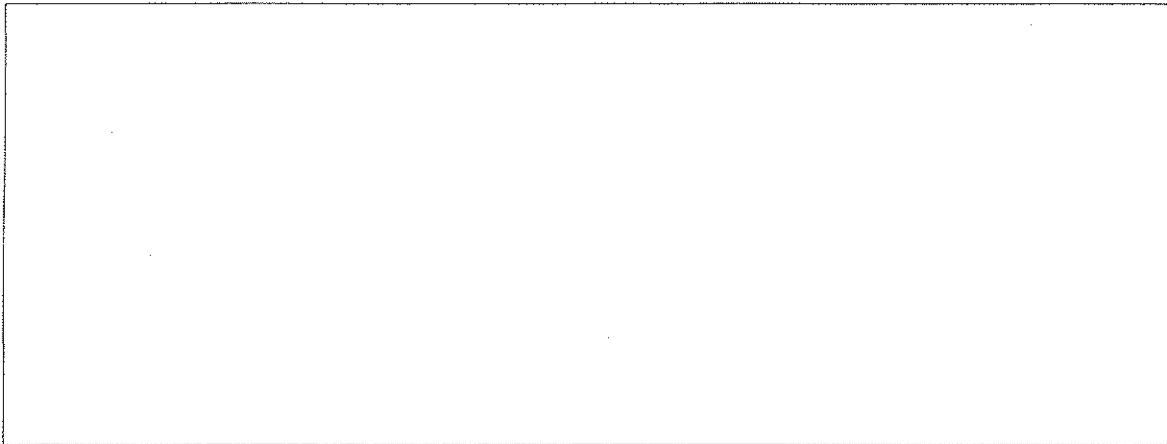
ii. Markieren Sie mit einem Kreis das Kohlenstoff-Atom des Dienophils, welches eine verringerte Elektronendichte besitzt und daher als Elektronenakzeptor fungieren kann. Zeichnen Sie eine Resonanzstruktur des Dienophils, um Ihre Wahl zu begründen. Zeichnen Sie bei dieser Resonanzstruktur alle Formalladungen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



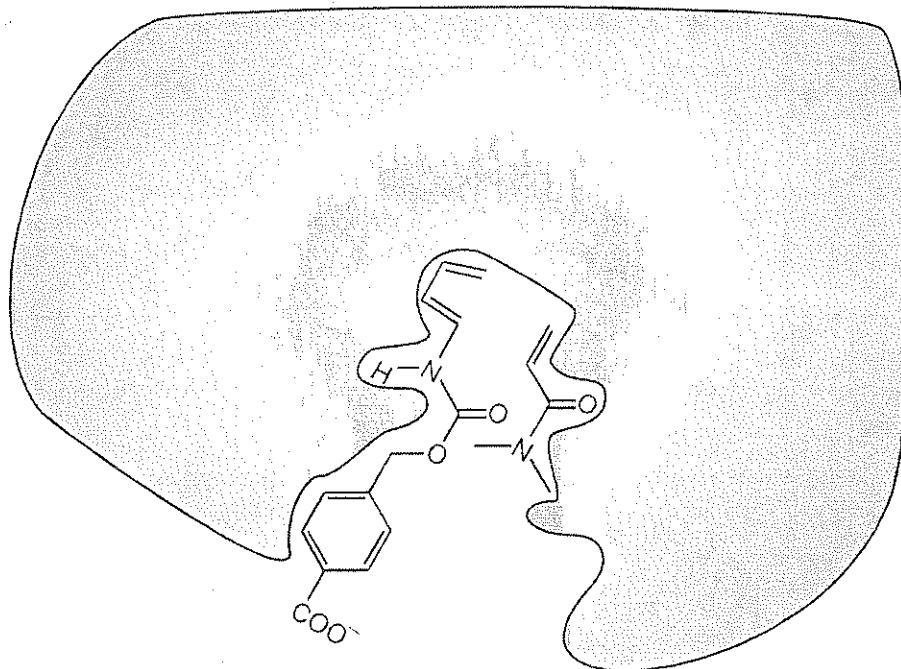
Name:

Code: CHE

- 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.



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.



Name:

Code: CHE

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.

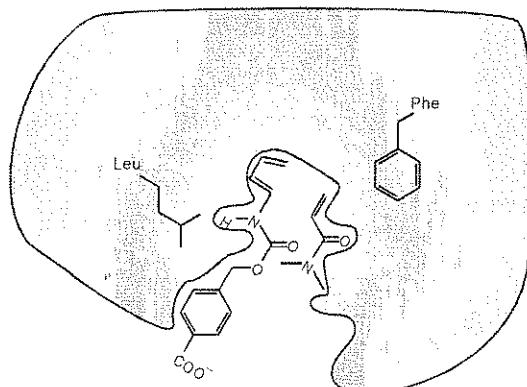
wahr falsch

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.

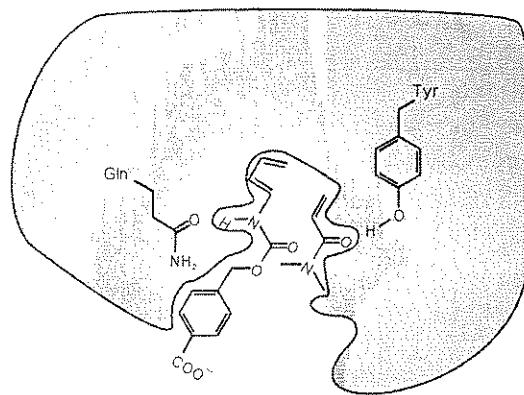
Welches dieser vier Enzyme wird die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zur unkatalysierten Reaktion am stärksten erhöhen?

Enzym Nr.

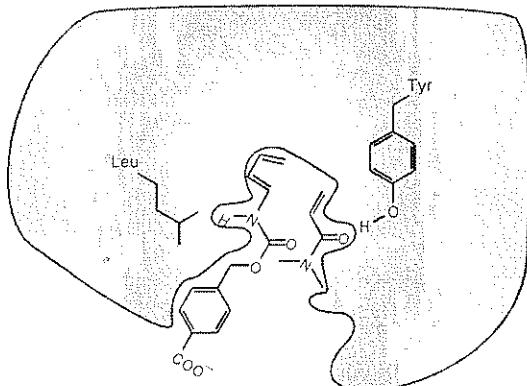
Enzyme I



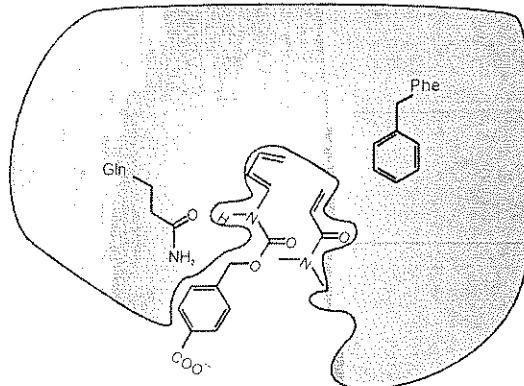
Enzyme II



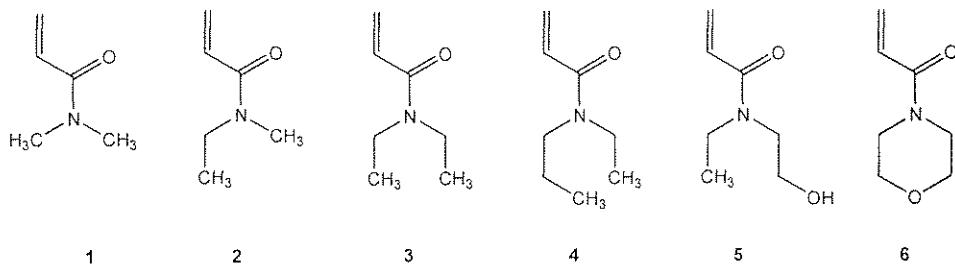
Enzyme III



Enzyme IV



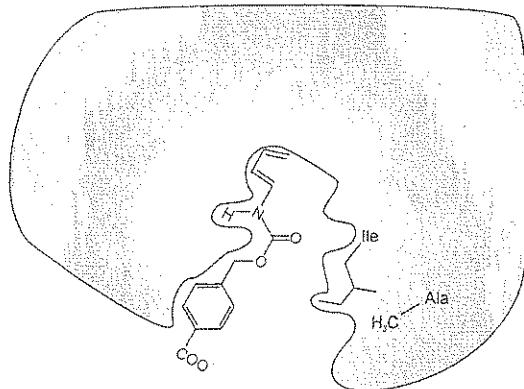
f) Um die Substratspezifität der künstlichen Enzyme V und VI (siehe unten) zu untersuchen, wurden die folgenden Dienophile 1 – 6 getestet.



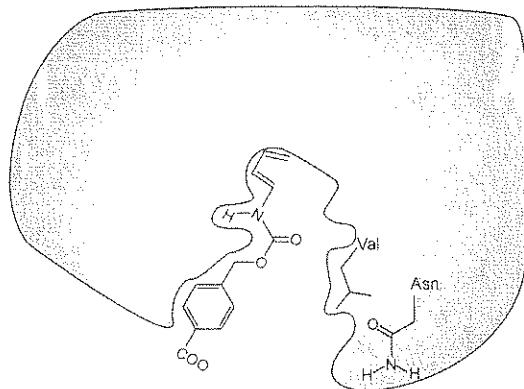
Dienophil **Nr. 1** reagiert am schnellsten mit dem künstlichen **Enzym V**. Dagegen katalysiert das künstliche **Enzym VI** die Reaktion eines anderen Dienophils bevorzugt. Welches der oben angegebenen Dienophile sollte in einer durch das **Enzym VI** katalysierten Diels-Alder-Reaktion am schnellsten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

Dienophil Nr.

Enzyme V



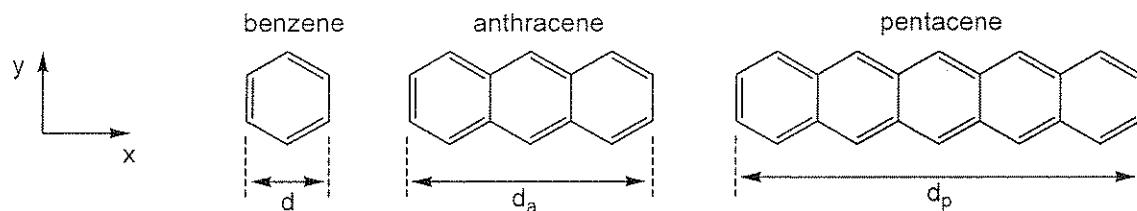
Enzyme VI



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 Luftschatdstoffe, 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 π -Elektronen ab.



- a. Die Länge des Benzolringes beträgt $d = 240 \text{ pm}$. 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 π -Elektronen bei Benzol auf ein Quadrat beschränkt ist. Nach diesem Modell entsprechen die π -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:

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

Name:

Code: CHE

In dieser Gleichung sind die natürlichen Zahlen n_x und n_y (1 bis ∞) die Quantenzahlen, die die Energieniveaus angeben. \hbar 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 π -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 \hbar 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:

$\underline{\uparrow}$ (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: CHE

Ein qualitatives Energieniveauschema von Anthracen ist unten angegeben. Beachten Sie, dass manche Energieniveaus die gleiche Energie haben können. Geben Sie die π -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 π -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: CHE

iv. Häufig ist die Reaktivität von PAKs umgekehrt proportional zu der Energiedifferenz ΔE zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Energieniveau. Berechnen Sie die Energiedifferenz ΔE (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).

ΔE für Benzol:

ΔE für Anthracen:

ΔE für Pentacen:

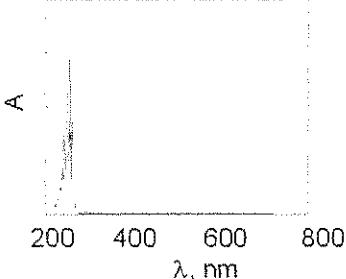
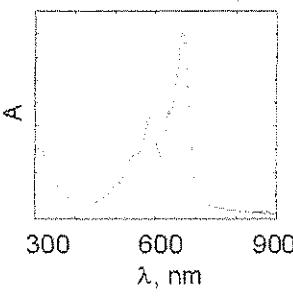
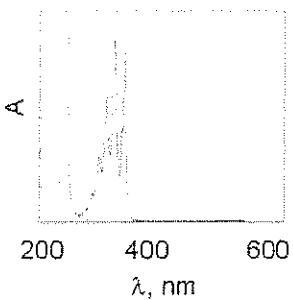
Name:

Code: CHE

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.

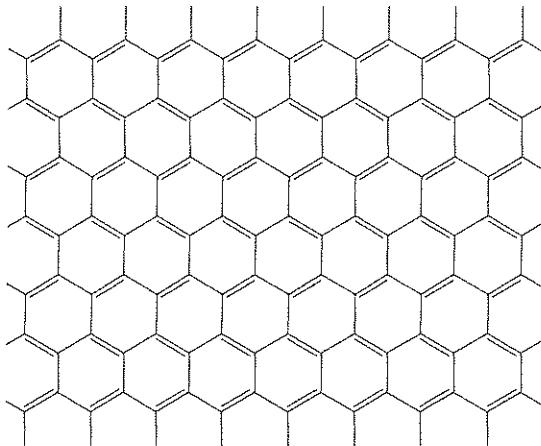


c. Graphen ist eine Schicht von Kohlenstoffatomen, die in einer zweidimensionalen Bienenwabenstruktur angeordnet sind. Es kann als Grenzfall eines PAks mit nahezu unendlicher Längen in zwei Dimensionen angesehen werden. Andrei Geim und Konstantin Novoselov erhielten für bahnbrechende Versuche mit Graphen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

Name:

Code: CHE

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

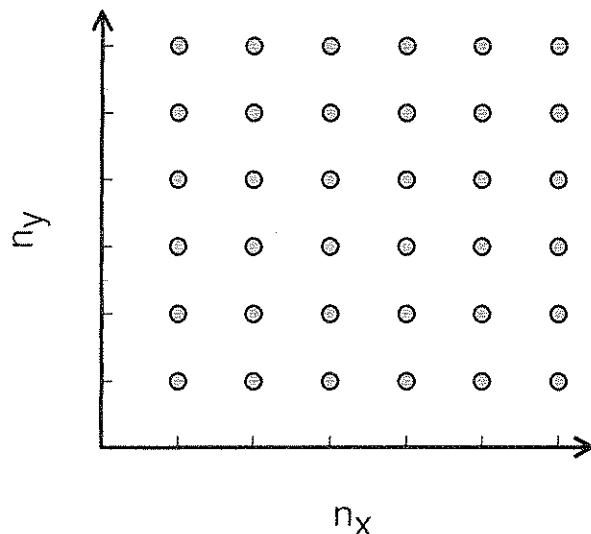


- i. Der Flächeninhalt einer hexagonalen Einheit aus sechs Kohlenstoff-Atomen beträgt $\sim 52400 \text{ pm}^2$. Berechnen Sie die Anzahl der π -Elektronen in einer Graphenschicht von $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$. Für diese Aufgabe können Sie die Elektronen am Rand vernachlässigen (D.h. die Elektronen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

- ii. Die π -Elektronen von Graphen können als freie Elektronen in einem zweidimensionalen 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).



Name:

Code: CHE

- 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 π -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
----------	--------	---------