

**CHEMISTRY.  
OLYMPIAD.CH**

CHEMIE-OLYMPIADE  
OLYMPIADES DE CHIMIE  
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

**Theoretische Prüfung SwissChO 2021**

**ANWEISUNGEN**

- Schreiben Sie Ihren Namen auf jedes Blatt und nummerieren Sie diese.
- Sie haben drei Stunden Zeit, um die Aufgaben zu lösen. Beginnen Sie erst, wenn das **START**-Signal gegeben wird.
- Beginnen Sie für jede Aufgabe ein neues Blatt.
- Schreiben Sie alle notwendigen Berechnungen leserlich auf. Vergessen Sie die Einheiten nicht.
- Sie müssen Ihre Arbeit sofort unterbrechen, wenn das **STOP**-Signal gegeben wird.
- Verlassen Sie Ihren Sitzplatz nur, wenn Sie die Erlaubnis dazu erhalten haben.
- Nur **Antworten, welche auf die Antwortblätter geschrieben werden**, können berücksichtigt werden.
- Diese Prüfung hat 28 Seiten.

**Viel Erfolg!**  
**Bonne chance!**  
**Buona fortuna!**  
**Good luck!**

## KONSTANTEN UND FORMELN

Avogadro-Konstante	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Ideale Gasgleichung	$pV = nRT$
Gaskonstante	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Gibbs-Energie	$G = H - TS$
Faraday-Konstante	$F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$	$\Delta_r G^0 = -RT \cdot \ln(K) = -nFE_{\text{Zelle}}^0$	
Planck-Konstante	$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Nernst-Gleichung	$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}} \right)$
Lichtgeschwindigkeit	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$	Energie eines Photons	$E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$
Temperatur	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$	Lambert-Beer Gesetz	$A = \log \left( \frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot c \cdot L$

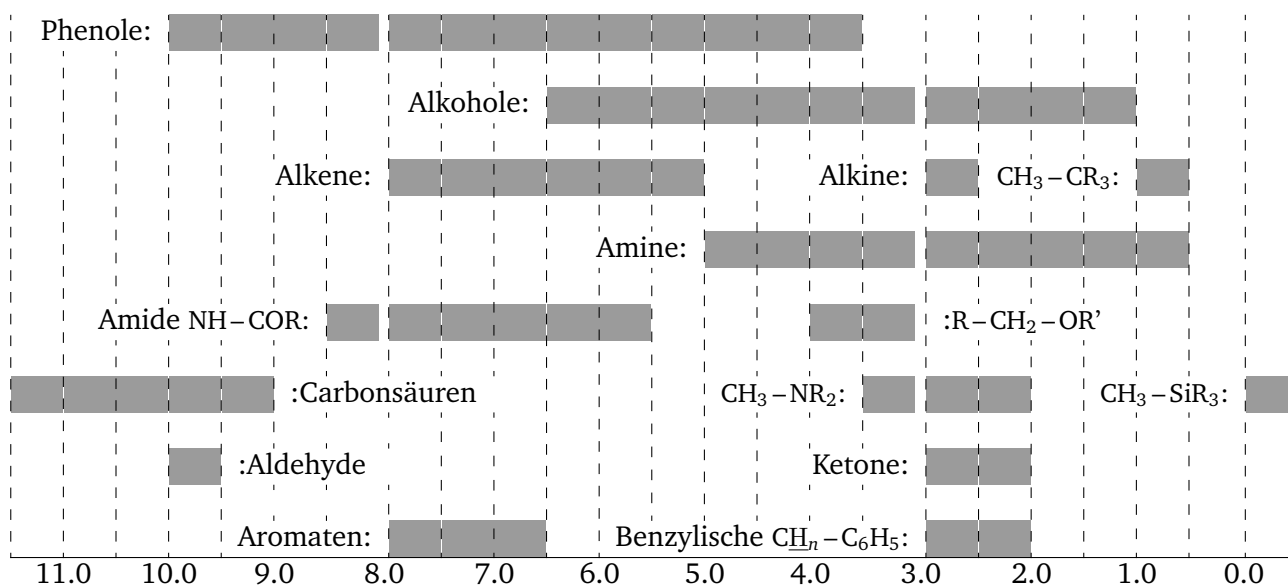
Bei der Berechnung von Gleichgewichtskonstanten sind alle Konzentrationen auf die Standardkonzentration  $1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ mol L}^{-1}$  bezogen. Behandeln Sie in der gesamten Prüfung alle Gase als ideale Gase, sofern in der Aufgabe nicht anders beschrieben.

## Periodensystem der Elemente

1 H 1.008																	2 He 4.003	
3 Li 6.94	4 Be 9.01															9 F 19.00	10 Ne 20.18	
11 Na 22.99	12 Mg 24.31															17 Cl 35.45	18 Ar 39.95	
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38							36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29	
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57–71 La 138.91		72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [212]
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89–103 Ac [227]		104 Rf [267]	105 Db [268]	106 Sg [269]	107 Bh [270]	108 Hs [270]	109 Mt [278]	110 Ds [281]	111 Rg [282]	112 Cn [285]	113 Nh [286]	114 Fl [289]	115 Mc [290]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 140.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97				
89 Ac [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [266]				

<sup>1</sup>H MAGNETISCHE KERNRESONANZ-SPEKTROSKOPIE

## CHEMISCHE VERSCHIEBUNG (IN PPM / TMS)



## H – H KOPPLUNGSKONSTANTEN (IN HZ)

Konnektivität	Spezifizierung	$ J_{ab} $
R <sub>2</sub> CH <sub>a</sub> H <sub>b</sub>	-	4 – 20
R <sub>2</sub> CH <sub>a</sub> –CR <sub>2</sub> H <sub>b</sub>	frei rotierend	6 – 8
	ax-ax in C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	10 – 12
	ax-eq in C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	3 – 5
	eq-eq in C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	2 – 3
R <sub>2</sub> CH <sub>a</sub> –CR <sub>2</sub> –CR <sub>2</sub> H <sub>b</sub>	frei rotierend	< 0.1
	starr	1 – 8
RCH <sub>a</sub> =CRH <sub>b</sub>	<i>cis</i>	7 – 12
	<i>trans</i>	12 – 18
R <sub>2</sub> C=CH <sub>a</sub> H <sub>b</sub>	-	0.5 – 3
H <sub>a</sub> (CO)–CR <sub>2</sub> H <sub>b</sub>	-	1 – 3
RH <sub>a</sub> C=CR–CR <sub>2</sub> H <sub>b</sub>	-	0.5 – 2.5

ax = axial, eq = äquatorial

**IR-SPEKTROSKOPIE-TABELLE**

Schwingungsmodus	$\sigma / \text{cm}^{-1}$	Intensität
Alkohol O–H (Streckung)	3600 – 3200	stark
Carbonsäure O–H (Streckung)	3600 – 2500	stark
Amin; Amid N–H (Streckung)	3500 – 3350	stark
Alkin $\equiv\text{C}$ –H (Streckung)	3300	stark
Alken $=\text{C}$ –H (Streckung)	3100 – 3000	schwach
Alkan $-\text{C}$ –H (Streckung)	2950 – 2840	schwach
Aldehyd $-\text{(CO)}-\text{H}$ (Streckung)	2900 – 2800	schwach
Nitrile $\text{C}\equiv\text{N}$ (Streckung)	2250	stark
Alkin $\text{C}\equiv\text{C}$ (Streckung)	2260 – 2100	variable
Aldehyd $\text{C}=\text{O}$ (Streckung)	1740 – 1720	stark
Anhydrid $\text{C}=\text{O}$ (Streckung 1)	1840 – 1800	schwach
Anhydrid $\text{C}=\text{O}$ (Streckung 2)	1780 – 1740	stark
Ester $\text{C}=\text{O}$ (Streckung)	1750 – 1720	stark
Keton $\text{C}=\text{O}$ (Streckung)	1750 – 1710	stark
Amid $\text{C}=\text{O}$ (Streckung)	1700 – 1500	stark
Alken $\text{C}=\text{C}$ (Streckung)	1680 – 1600	schwach
Aromat $\text{C}=\text{C}$ (Streckung)	1600 – 1400	schwach
Amin N–H (Beugung)	1800 – 1600	mittel
Aliphat $\text{CH}_2$ (Beugung)	1480 – 1440	mittel
Aliphat $\text{CH}_3$ (Beugung 1)	1470 – 1440	mittel
Aliphat $\text{CH}_3$ (Beugung 2)	1390 – 1360	mittel
Ester; Ether $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ (Streckung)	1250 – 1050	stark
Alkohol $\text{C}-\text{OH}$ (Streckung)	1200 – 1020	stark
Nitro $\text{NO}_2$ (Streckung 1)	1600 – 1500	stark
Nitro $\text{NO}_2$ (Streckung 2)	1400 – 1300	stark
Sulfonat $\text{S}=\text{O}$ (Streckung 1)	1400 – 1200	stark
Sulfonat $\text{S}=\text{O}$ (Streckung 2)	1100 – 1000	stark
Halid $\text{C}-\text{F}$ (Streckung)	1400 – 1000	stark
Halid $\text{C}-\text{Cl}$ (Streckung)	800 – 600	stark
Halid $\text{C}-\text{Br}$ (Streckung)	600 – 500	stark
Halid $\text{C}-\text{I}$ (Streckung)	500	stark

## AUFGABE 1 - MAKING MAGNETS GO NANO

15.0 PUNKTE

Metallisches Eisen und Eisencarbid-Nanopartikel, sogenannte Nanomagnete, sind ziemlich einzigartige Materialien. Während ihrer Herstellung in einer russigen reduktiven Flamme werden einige Schichten von Graphit ähnlichem Kohlenstoff auf dem magnetischen Kern abgelagert. Nach der Funktionalisierung der Kohlenstoffbeschichtung wie z.B. der Immobilisierung eines aktiven Katalysators oder eines Antikörpers können die resultierenden Nanopulver für die Katalyse bei Reaktionen im Labormassstab oder für medizinische Anwendungen genutzt werden. Dabei liegt der Vorteil der Nanopartikel darin, dass sie aufgrund ihres Magnetismus einfach abzutrennen sind. In dieser Aufgabe werden Sie konzeptionell Nanomagnete herstellen und analysieren.

Die Flammen-Sprüh-Synthese von Eisen- und Eisencarbid-Nanopartikeln ist ein skalierbarer Ein-Schritt Prozess, mit dem man Nanomagnete aus einer geeigneten Vorläuferverbindung wie  $\text{Fe}(\text{2-ethylhexanoate})_3$  ( $\text{C}_{24}\text{H}_{45}\text{FeO}_6$ ,  $\text{MW} = 485.46 \text{ g/mol}$ ) erhalten kann. Die Vorläuferlösung wird durch eine Düse versprüht und durch eine Sekundärflamme von vorher gemischtem  $\text{CH}_4$  und  $\text{O}_2$  entzündet. Um reduzierende Bedingungen zu erhalten, erfolgt die Verbrennung in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. Ein Schema dieses Prozesses ist unten in Abbildung 1 abgebildet. Die Gase sollen sich bei  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$  und  $298 \text{ K}$  in allen Teilaufgaben ideal verhalten.

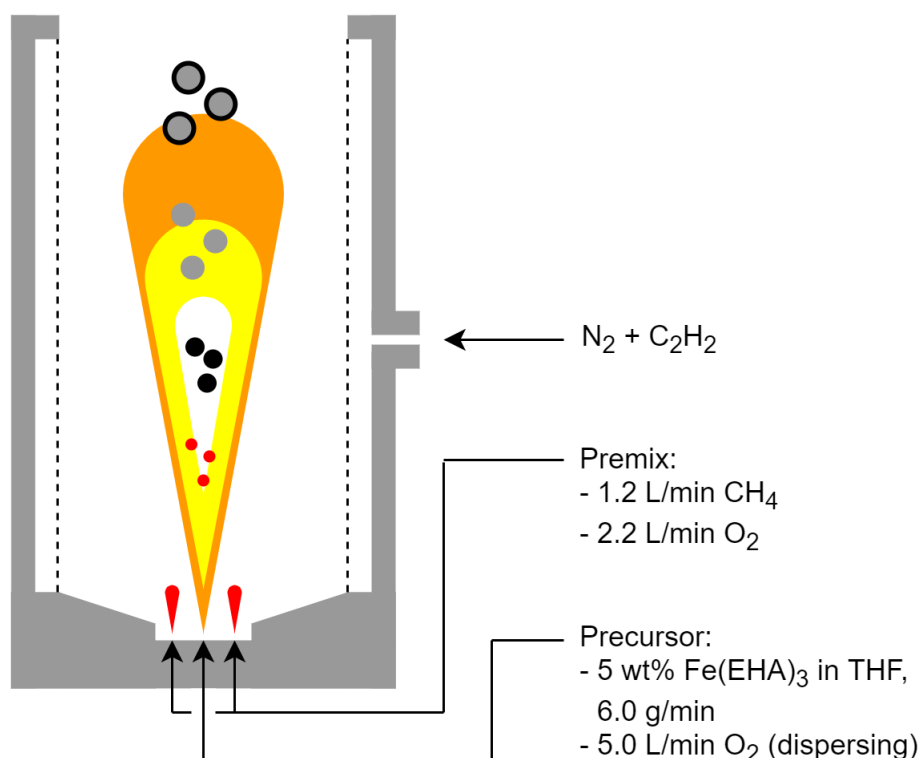
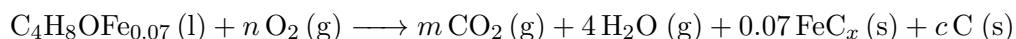


Abbildung 1: Schema einer reduzierenden Flammen-Sprüh-Synthese. Premix = Gemisch, Precursor = Vorläufer, dispersing = zerstäubend.

- Zeichnen Sie die Struktur des Vorläufer-Komplexes. Gehen Sie davon aus, dass er mononuklear ist.
- Schreiben Sie die Verbrennungsgleichung für  $\text{Fe}(\text{2-ethylhexanoate})_3$ , für Tetrahydrofuran (THF,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ,  $\text{MW} = 72.11 \text{ g/mol}$ ) und für Methan getrennt auf. Gehen Sie von reduzierenden Bedingungen aus, die zur Bildung von metallischem Eisen führen.
- Das Äquivalenzverhältnis  $\phi$  einer Verbrennung ist als das Verhältnis der für eine komplette Verbrennung nötigen Mol  $\text{O}_2$  zu den tatsächlich verfügbaren Mol  $\text{O}_2$  definiert. Aus dieser Definition

lässt sich ersehen, dass für brennstoffreiche Mischungen  $\phi > 1$  ist. Berechnen Sie  $\phi$  für die Verbrennung wie in der Abbildung 1 gezeigt.

- d) Die folgende Reaktion fasst die Nettoaktion der Verbrennung zusammen. Sie habe dasselbe Sauerstoff Äquivalenzverhältnis wie in Aufgabe c) berechnet:



Wie gross ist der Massenanteil von Kohlenstoff in den Partikeln? Aus welcher/welchen Phase(n) bestehen sie, wenn sie schnell abgekühlt werden (s. die folgende Abbildung)? Sie dürfen annehmen, dass aller Wasserstoff zu Wasser umgesetzt wird und zudem nur 0.5 % des überschüssigen Kohlenstoffs in die  $\text{FeC}_x$  Partikel eingelagert wird (während der Rest zu Russ wird).

Wenn Sie c) nicht lösen konnten, nehmen Sie anstelle dessen  $\phi = 2.00$ .

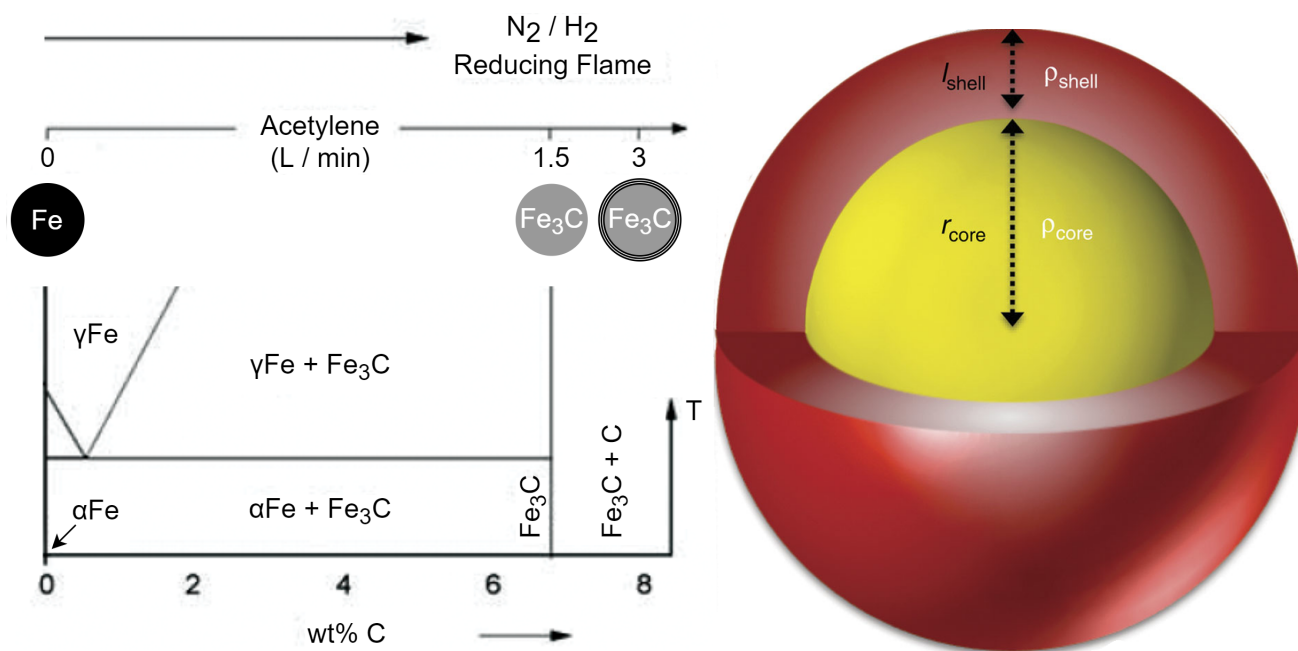


Abbildung 2: Links: Binäres Phasendiagramm von Eisen und Kohlenstoff. Rechts: Vereinfachtes Modell für kohlenstoffbeschichtete Eisencarbid-Nanopartikel.

- e) Noch stärker russhaltige Bedingungen können dadurch erreicht werden, dass man bei der Verbrennung noch zusätzlich Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) einspeist. Mit 5 L/min Acetylen erhielt man gemäss der Mikro-Elementanalyse Nanomagnete mit einem Kohlenstoffanteil von  $\text{wt}\% \text{C} = 9.4\%$ . Wie viele Graphitschichten wurden auf den Nanopartikeln durchschnittlich abgelagert, wenn man von monodispersen Partikeln mit einem Kernradius von 30.00 nm ausgeht? The density of  $\text{Fe}_3\text{C}$  and C are  $7.79$  and  $2.23 \text{ g cm}^{-3}$  respectively. In bulk graphite, the interplane distance is  $0.335 \text{ nm}$ .
- f) Die produzierten Partikel werden in drei separaten Reaktionen funktionalisiert, und zwar mit Amino-, mit Nitro- und mit einer Sulfonsäuregruppen. Leider wurden die Etiketten der drei Probengläschen vertauscht. Die IR Spektren aller Proben sind unten gezeigt. Ordnen Sie die Strukturen A – C den Spektren I-III zu.
- g) Schlagen Sie noch zwei weitere Methoden vor um die Partikel zu zuordnen.



- h) Die Amin-Partikel werden schlussendlich mit Stearylchlorid,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COCl}$ , umgesetzt, um ihre Oberflächen-Reaktivität zu testen. Berechnen Sie die Ausbeute dieser Testreaktion. Die Elementaranalyse vor und nach der Reaktion ist aufgelistet. Die Massenänderung während der Reaktion darf vernachlässigt werden.

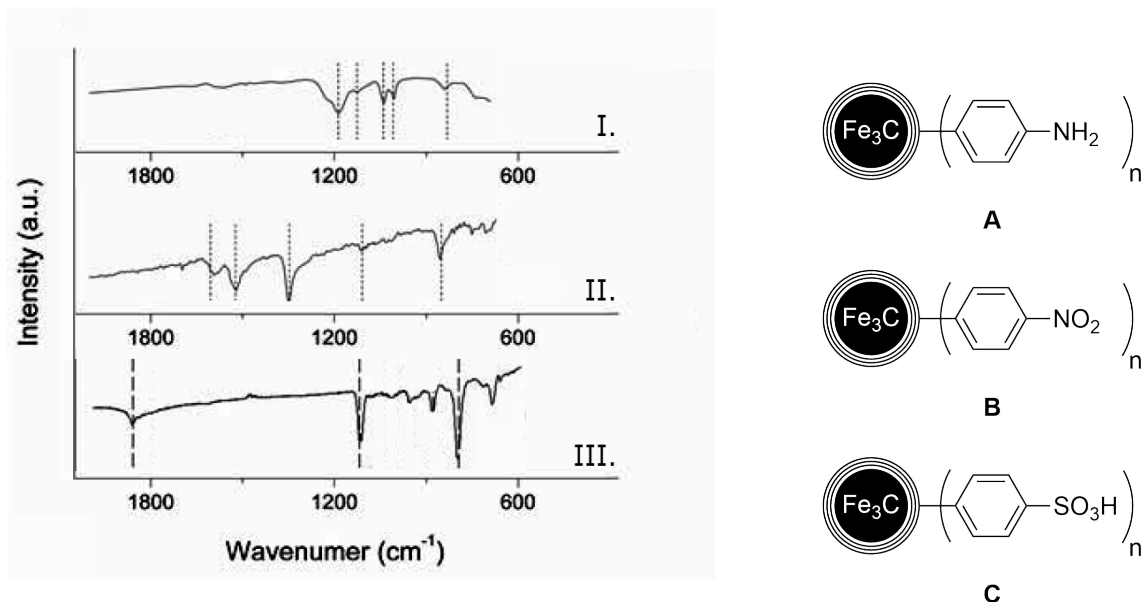


Abbildung 3: *Links:* Aufgenommene IR-Spektren der Nanopartikel A - C. *Rechts:* Struktur besagter funktionalisierter Nanopartikel.

Tabelle 1: Elementarzusammensetzung (nach Massenanteil) der Amin-funktionalisierten Nanomagnete vor und nach der Reaktion.

Element $i$	$\text{wt}\%_{i,\text{vorher}}$	$\text{wt}\%_{i,\text{nachher}}$
C	9.38	11.05
H	0.02	0.31
N	0.16	0.15

## AUFGABE 2 - VON PHOTONEN UND ELEKTRONEN

9.0 PUNKTE

Wenn man eine Metallplatte mit Licht bestrahlt, kann man beobachten, dass Elektronen emittiert werden. Die Energie, die benötigt wird um ein Elektron aus einem Metall abzuspalten, wird als Austrittsarbeit bezeichnet. In der folgenden Aufgabe schauen wir uns solche Metallplatten und die Vorgänge an, die ablaufen, wenn man sie mit Licht bestrahlt.

- a) Nehmen Sie an, dass die Energie einer Lichtquelle ist gleichmässig über die Atome auf der Oberfläche der Platte verteilt. Die Lichtquelle hat eine Leistung von  $P = 1.3 \mu\text{W}$ . Die Oberfläche des Metalls beträgt  $1.0 \text{ m}^2$  und die Austrittsarbeit des Metalls ist  $1.0 \text{ eV}$ . Nur die Atome auf der Oberfläche sind relevant und ein Elektron pro Atom nimmt einen Platz von  $1.3 \text{ \AA}^2$  ein.
- Berechnen Sie die Anzahl Elektronen auf der Oberfläche der Platte.
  - Berechnen Sie die Zeit, die benötigt wird, bis die erste Elektronenemission erwartet werden kann. Nimm an, dass die Energie welche die Elektronen aufnehmen über die Zeit gespeichert wird.
- b) Dies entspricht nicht dem, was man wirklich beobachtet. Tatsächlich beobachtet man die Elektronenemission unmittelbar unterhalb einer bestimmten Grenz-Wellenlänge des Lichts, während oberhalb dieser Wellenlänge keine Emission beobachtet werden kann, egal wie lange die Platte bestrahlt wird. Erklären Sie dieses Phänomen kurz (stichwortartig).
- c) Die Austrittsarbeit von Zink, Kalium und Platin beträgt  $4.34 \text{ eV}$ ,  $2.25 \text{ eV}$  und  $5.60 \text{ eV}$ . Bis zu welcher Grenz-Wellenlänge kann man jeweils die Emission eines Elektrons bei diesen Metallen erwarten, damit sie als aktives Material für einen Photodetektor benutzt werden können?
- d) Berechnen Sie die Geschwindigkeit eines von Aluminium (Austrittsarbeit von  $4.20 \text{ eV}$ ) emittierten Elektrons, das ein Photon der Wellenlänge I)  $250 \text{ nm}$  bzw. II)  $310 \text{ nm}$  absorbiert hat.

In einem Experiment zur Bestimmung der Austrittsarbeit von Wolfram wurde eine Wolframplatte in eine Vakuumröhre gelegt und mit Licht verschiedener Wellenlänge bestrahlt. Sobald ein Elektron emittiert wurde, wurde ein elektrisches Potential innerhalb der Vakuumröhre angelegt, so dass das Elektron zum völligen Stillstand kam. Dieses Potential nennt man Bremsspannung (stopping voltage).

Tabelle 2: Experimentell bestimmte Bremsspannung bei Bestrahlung einer Wolframoberfläche mit verschiedenen Wellenlängen.

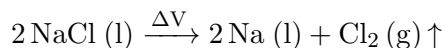
$\lambda_x / \text{nm}$	134	181	192	223	236	261
$V_{\text{stopping}} / \text{eV}$	4.7	2.3	1.9	1.0	0.7	0.2

- e) Jetzt brauchen die Wissenschaftler Ihre Hilfe. Sie haben 6 Messungen bei 6 verschiedenen Wellenlänge durchgeführt. Helfen Sie ihnen, die Austrittsarbeit von Wolfram mit Hilfe der 6 Messungen in der Tabelle zu bestimmen.
- f) Ein Elektron wurde von einer Metallplatte mit einer kinetischen Energie von  $3.4 \text{ eV}$  emittiert. Welche Bremsspannung müsste man anlegen um das Elektron komplett an zu halten.

## AUFGABE 3 - ALLES ÜBER ELEKTROLYSE

18.0 PUNKTE

Die Elektrolyse hat Anwendungen in der Herstellung vieler nützlicher Chemikalien gefunden und neue interessante Umwandlungen ans Licht gebracht. Manchmal werden dadurch Reaktionen möglich, die normalerweise in der umgekehrten Richtung ablaufen. So reagiert beispielsweise Natrium mit Chlor unter Bildung von Natriumchlorid, die Elektrolyse von geschmolzenem NaCl kehrt diese Reaktion jedoch um:



Bei der Elektrolyse einer wässrigen Lösung von NaCl werden sowohl an der Kathode als auch an der Anode Gase freigesetzt.

- a) Schreiben Sie die Kathoden- und die Anodenreaktion bei der Elektrolyse einer wässrigen NaCl Lösung auf.

Stellen Sie sich vor, man führt die Elektrolyse zum einen in kalten, zum anderen in heissen NaCl Lösungen unter ständigem Mischen durch. In beiden Fällen stoppt die Gasentwicklung an einer der beiden Elektroden.

- b) Erklären Sie dieses Verhalten durch die entsprechenden Reaktionsgleichungen für die kalten bzw. heissen Lösungen.
- c) Schlagen Sie ein Salz vor, dessen wässrige Lösung bei der Elektrolyse keine gasförmigen Produkte liefert. Schreiben Sie die entsprechende Elektrolysegleichung auf.

6.04 g eines Hydrats von Kupfer(II) Nitrat, Verbindung **A**, werden in 100 mL dest. Wasser gelöst und die Lösung anschliessend elektrolysiert. Dabei liess man einen Strom von 1.96 A 82 min lang fließen, wobei man gleiche Mengen von Gasen an der Kathode und an der Anode erhielt. Keines der Gase enthält Stickstoff.

- d) Bestimmen Sie die Formel des Hydrats **A** und geben Sie alle Reaktionsgleichungen an, die während des Experiments ablaufen.

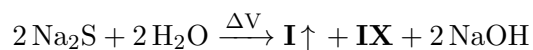
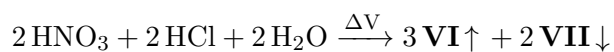
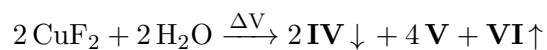
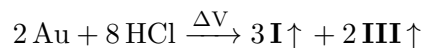
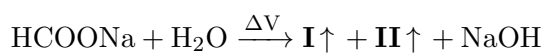
Die thermische Zersetzung von Kupfer(II) Nitrat Hydraten erfolgt in drei Schritten. Im ersten Schritt entsteht das blaue Kupferhydroxy Nitrat **B**, das sich dann zum schwarzen Feststoff **C** zersetzt. In beiden Schritten entsteht eine Mischung von zwei Gasen zusammen mit der Bildung von Wasserdampf. Zersetzt man das Hexahydrat von Kupfer(II) Nitrat, so ist die Menge an Gasgemisch, Wasserdampf eingeschlossen, im ersten Schritt 57/11 mal grösser als im zweiten Schritt. Im dritten Schritt verliert die Verbindung **C** 10.06 % ihrer Masse und bildet den roten Feststoff **D**.

- e) Bestimmen Sie die Formeln der Verbindungen **B–D** und geben Sie die Reaktionsgleichungen der drei Zersetzungsschritte an.

Durch Elektrolyse kann man verschiedene Peroxy-Verbindungen erhalten, die als starke Oxidationsmittel wirken können. Die Elektrolyse von Ammoniumhydrogensulfat ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ) z.B. ergibt Verbindung **E**, die das gleiche Verhältnis an Schwefel und Sauerstoff wie in  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  aufweist. Ein anderes Beispiel ist die Verbindung **F**, die bei der Elektrolyse von Borax ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) in alkalischer Lösung entsteht. Der Zahlenwert des Massenanteils (in wt%) an Na und B in Verbindung **F** ist ungefähr so gross wie der Zahlenwert ihrer Atommassen. Das Salz **F** hat ein doppelt geladenes zyklisches Anion, das zwei Peroxy-Gruppen enthält. Das letzte Beispiel ist das äusserst instabile Salz **G**, das bei der 2-Elektronen Oxidation des Carbonat Ions während der Elektrolyse von Lithiumcarbonat ( $\text{LiCO}_3$ ) entsteht.

- f) Geben Sie die Strukturformeln der Anionen in den Verbindungen **E–G** an.

- g) Bestimmen Sie die Verbindungen **I–IX** und geben Sie die Molekülformeln an, bzw. wenn es sich um ionische Verbindungen handelt, die Formeln der Kationen und der Anionen separat (die Koeffizienten in den Reaktionsgleichungen sind schon angegeben):



## AUFGABE 4 - REDOX-CHEMIE VON CHROM

9.5 PUNKTE

Latimer-Diagramme sind der älteste und kompakteste Weg, um die chemische Stabilität von Elementverbindungen in verschiedenen Oxidationsstufen darzustellen. Im untenstehenden Latimer-Diagramm sind die Standardreduktionspotentiale  $E^\circ$  in V bei Standardbedingungen (1.0 atm, 25 °C und alle Spezies bei Konzentration 1.0 M) gegeben.

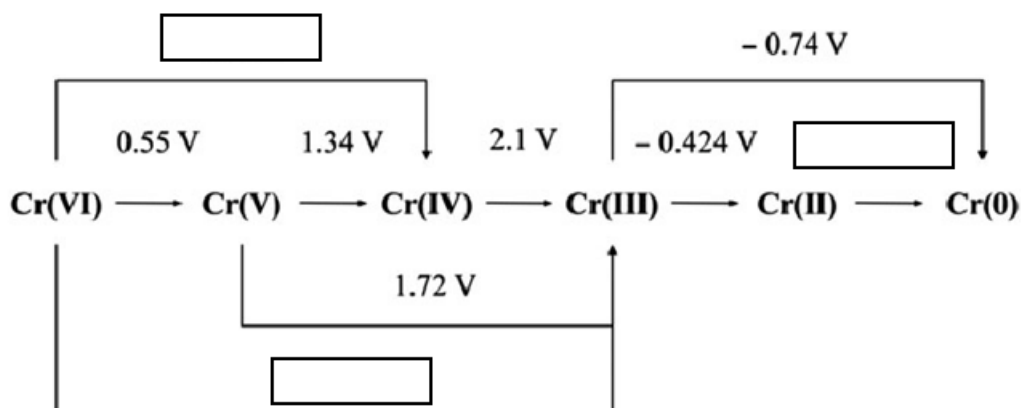


Abbildung 4: Latimer-Diagramm von Chrom bei Standardbedingungen.

- a) Vervollständigen Sie das obige Latimer Diagramm für Chrom.

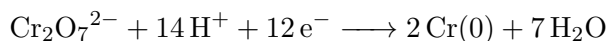
Ein anderer Weg um die elektrochemische Stabilität einer Substanz darzustellen, ist das Frost-Diagramm. In diesem Diagramm wird die Oxidationszahl gegen  $-\Delta G/F$  aufgetragen. Frost-Diagramme können für verschiedene Standardbedingungen wie pH = 0 oder pH = 14 dargestellt und in einem einzigen Diagramm abgebildet werden, wie man unten am Beispiel von Chrom sehen kann. Die steigende Oxidationszahl von links nach rechts entspricht der Oxidation der Elementverbindung. Die «Täler» und «Hügel» des Diagramms liefern einen Hinweis darauf, welche Teilchensorte thermodynamisch stabil ist und welche nicht. (Das Frost diagram unten basiert auf den Standard reduktionspotentialen von Chrom. Die rote Kurve weist eine Wasserstoffionenkonzentration von  $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-14} \text{ M}$ , wobei alle anderen Datenpunkte gemäss den Standardbedingungen vom Latimer diagram aufgetragen sind.)

- b) Vervollständigen Sie die beiden fehlenden Teilchensorten im Frost Diagramm: dasjenige mit der Oxidationszahl +6 bei pH = 14 - Potentialgleichung:



. Das elektrochemische Potential bei pH = 14 ist  $E = -0.73 \text{ V}$  und dasjenige mit der Oxidationszahl +3 bei pH = 0.

- c) Welches sind die jeweils stabilsten und instabilsten Teilchen bei jedem pH?
- d) Die Standardreduktionspotentiale sind bei pH 0 definiert und sind deshalb in biologischen System nicht besonders realistisch. Wo sollte man das Teilchen  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  bei pH = 7 im Latimer Diagramm platzieren? Tipp: Benutze  $E^\circ$  vom Latimer-Diagramm oben sowie die folgende Reaktionsgleichung:



- e) Geben Sie die ausgeglichene Reaktionsgleichung für eine Komproportionierung und eine Disproportionierung im obigen Frost Diagramm an. (Achten Sie auf die Täler und Hügel im Diagramm)

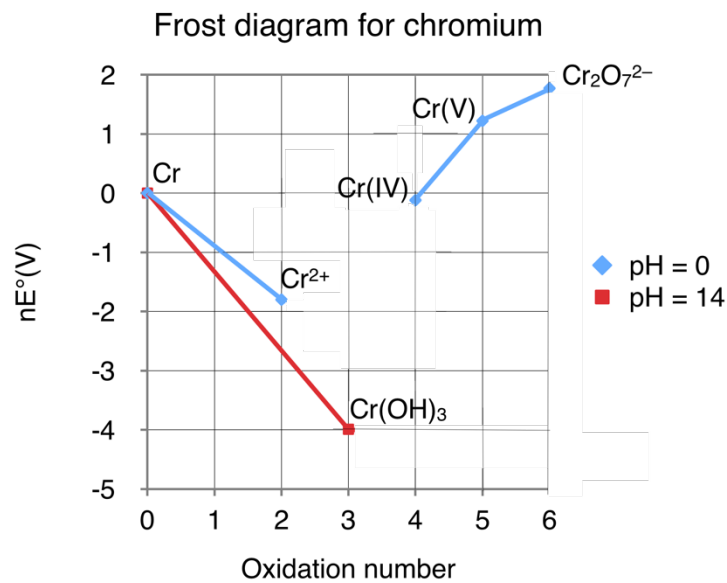


Abbildung 5: Frost-Diagramm von Chrom bei Standardbedingungen sowie bei  $\text{pH} = 14$ . Oxidation number = Oxidationsstufe.

Unten sind die elektrochemischen Eigenschaften von Ca bis Cu in einem einzigen Frost Diagramm dargestellt.

- f) Wenn man genau hinschaut, sieht man, dass die einzigen Linien, die sich kreuzen, diejenigen von Cr und Mn mit der Oxidationszahl +2 sind. Schlagen Sie einen Grund dafür vor. (Tipp: Berücksichtigen Sie deren *d*-Elektronen Konfiguration)

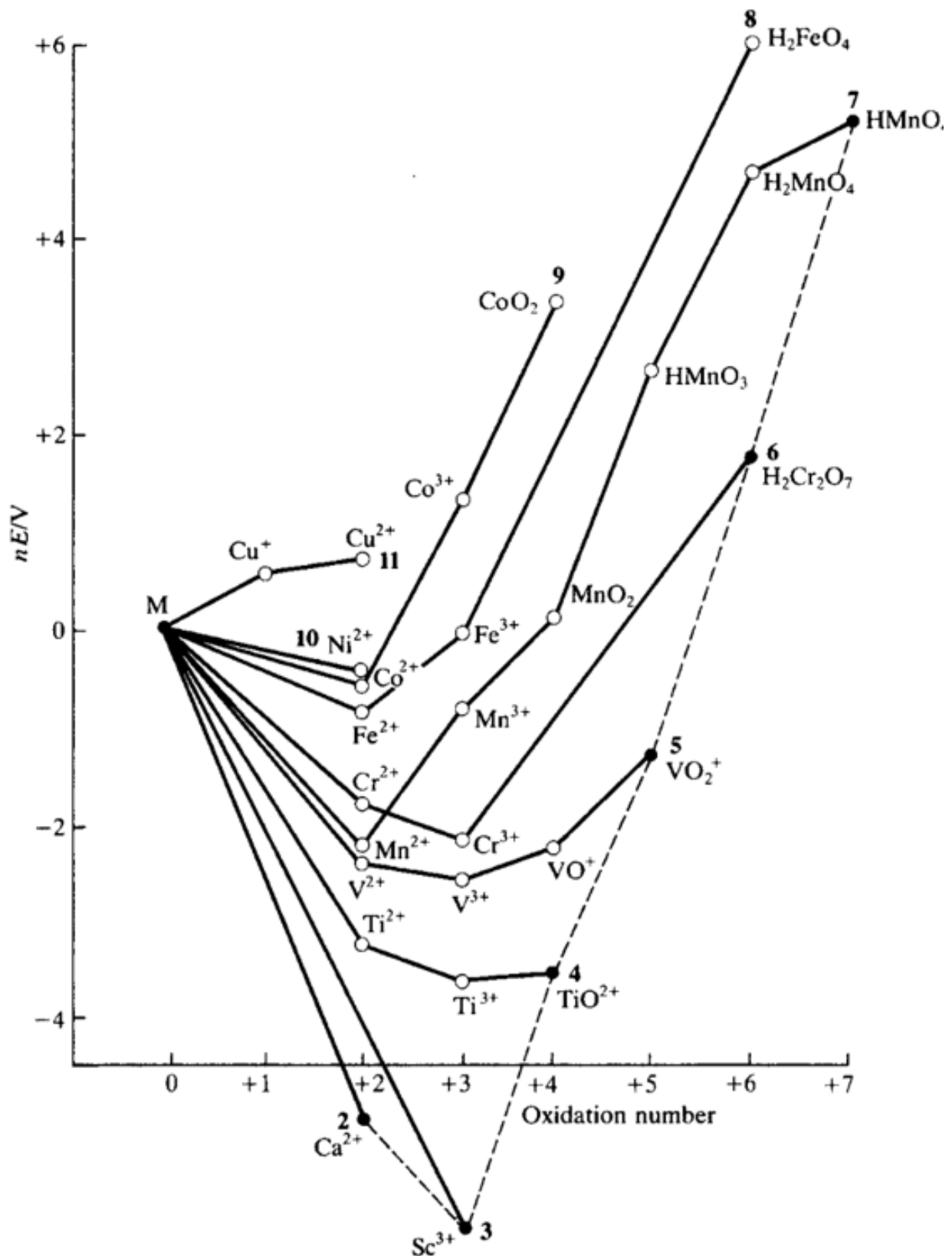


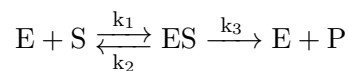
Abbildung 6: Einheitliches Frost-Diagramm aller 3s und 3d Metalle bei Standardbedingungen. Oxidation number = Oxidationsstufe.

## AUFGABE 5 -ENZYM-KINETIK

10.5 PUNKTE

Enzyme sind die vielleicht wichtigsten biologischen Moleküle, die alle zellulären Kreisläufe aufrecht erhalten. Sie stellen hoch selektive Katalysatoren für fast jede Reaktion im menschlichen Körper dar, beginnend mit der Verdauung bis hin zur DNA Synthese.

Um den Mechanismus der Enzym Katalyse zu beschreiben, wurde 1913 der Michaelis-Menten Mechanismus (MM) eingeführt. Dieser Mechanismus beschreibt die Reaktion eines Enzyms **E** mit dem Substrat **S**. Er liefert die Abhängigkeit der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit  $v_{max}$  als Funktion der Substrat Konzentration  $[S]_0$ . Im Kern legt der Mechanismus nahe, dass vor der irreversiblen Bildung des Endprodukts **P** ein reversibler Schritt mit der Bildung eines Enzym-Substrat Komplexes **ES** stattfindet.



- a) Um die Enzym Reaktion zu beschreiben, kann man nur leicht messbare Grössen wie die Enzym Ausgangskonzentration  $[E]_0$  und die Substratkonzentration  $[S]_0$  verwenden. Leiten Sie den Ausdruck

$$v = \frac{k_3[E]_0}{1 + K_M/[S]_0}$$

ab, indem Sie dem durch die folgenden Fragen skizzierten Weg folgen. Die Konstante  $K_M$  wird als Michaelis Konstante bezeichnet und ist definiert als  $(k_2 + k_3)/k_1$ .

- Geben Sie die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung für die Bildung des Produkts **P** an.
  - Geben Sie gleichfalls die Geschwindigkeitsgleichung für die Bildung des **ES** Komplexes an.
  - Verwenden Sie die steady state Näherung für **ES**.
  - Benutzen Sie den Zusammenhang  $[E]_0 = [E] + [ES]$ .
- b) Geben Sie die Gleichung für  $v_{max}$  an, wenn  $[S]$  gegen unendlich geht, und skizzieren Sie den Graphen von  $v$  als Funktion von  $[S]_0$ .
- c) Wenn man die MM Gleichung linearisiert, ist sie nützlicher zur Bewertung der enzymatischen Aktivität. Linearisieren Sie die oben gegebene MM Gleichung, indem Sie die Abhängigkeit von  $1/v$  von  $1/[S]_0$  aufzeigen. Skizzieren Sie den erhaltenen Lineweaver-Burk Graph und geben Sie die Steigung und den Ordinaten-Abschnitt an.

Die katalytische Aktivität eines Enzyms  $\epsilon$  ist definierte als  $\epsilon = k_3/K_M$  und beschreibt, wie schnell ein Enzym das Substrat ins Produkt umwandeln kann.

- d) In welchem Fall erreicht  $\epsilon$  seinen maximalen Wert? (Tipp: berücksichtigen Sie die Chemie, nicht nur die Gleichung)



Carboanhydrase ist ein Enzym, das die Hydratation von  $\text{CO}_2$  in den roten Blutzellen unter Bildung des Bicarbonat Ions katalysiert, ebenso wie die umgekehrte Reaktion in den Lungen. Ohne diese Reaktion könnte der Bicarbonat Puffer im Blut nicht aufrecht erhalten werden, was zu einer systemischen Acidose und dem Versagen des Atmungssystems führen würde. Für eine Reaktion bei  $\text{pH} = 7.1$ ,  $T = 273.5 \text{ K}$  und  $[\text{E}]_0 = 2.3 \text{ nM}$  hat man folgenden Daten erhalten:

Tabelle 3: Gemessene Reaktionsgeschwindigkeiten  $v$  bei gegebenen  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen.

$[\text{CO}_2] / \text{mM}$	1.25	2.50	5.00	20.0
$v / \text{mM/s}$	0.0278	0.0500	0.0833	0.167

- e) Bestimmen Sie die katalytische Wirksamkeit und den Wert von  $K_M$  (rechnerisch oder graphisch).

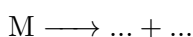
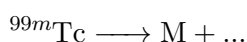
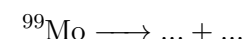
## AUFGABE 6 - RADIOPHARMAZEUTISCHES TECHNETIUM

12.5 PUNKTE

Technetium ist ein Element des Periodensystems, dem man sehr selten begegnet; es war das erste Element, das künstlich hergestellt wurde. Einige Komplexe von Technetium haben Verwendung in der Medizin gefunden, wo sie als radioaktive Tracer (Radiopharmazeutika) für die Diagnose verschiedener Krankheiten dienen.

Das diagnostisch relevante Isotop von Tc ist das sogenannte  $^{99m}\text{Tc}$ , ein metastabiler  $\gamma$ -Strahler. Man erhält es aus radioaktivem  $^{99}\text{Mo}$  – das seinerseits ein Spaltprodukt von  $^{235}\text{U}$  ist – und schlussendlich in das stabile Isotop  $^{99}\text{Ru}$  zerfällt.

- a) Vervollständigen Sie die unten stehenden Gleichungen und geben Sie an, von welcher Art von Strahlung diese Kernzerfallsprozesse begleitet werden.



$^{99m}\text{Tc}$  erhält man üblicherweise als  $\text{TcO}_4^-$ , das sogenannte Per technetat Ion **A**, das selber Anwendung als Radiopharmazeutikum gefunden hat (z.B. in der Schilddrüsen Diagnostik). Häufiger jedoch wird das  $\text{ceTcO}_4^-$  Ion mit  $\text{SnCl}_2$  reduziert und dann mit verschiedenen Liganden komplexiert, um eine ganze Anzahl von Radiopharmazeutika zu liefern. Ein wichtiges Beispiel ist  $[\text{Tc}(\text{MIBI})_6]^+$  **B**, ein Komplex der Isonitril Liganden enthält und dessen Struktur Sie unten sehen.

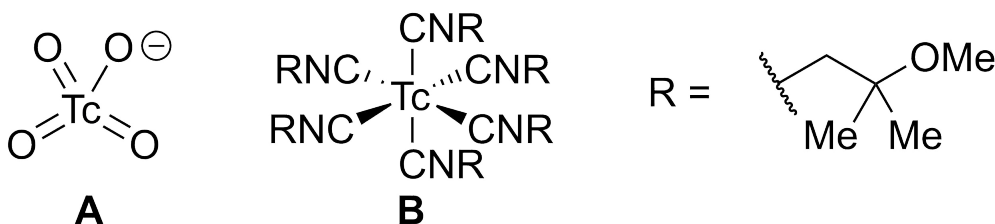


Abbildung 7: Struktur des Per technetat Ions **A** und des  $[\text{Tc}(\text{MIBI})_6]^+$  Komplexes **B**.

- b) Welche Vorläufer Mo-Verbindung wird aufgrund dieser Informationen für die Synthese von **A** verwendet und was wäre ein geeigneter Weg um das Ausgangsmaterial vom Produkt  $\text{TcO}_4^-$  abzutrennen?
- c) Bestimmen Sie die Oxidationszahlen des Tc-Atoms in **A** und **B** und geben Sie eine ausgeglichene Redox Reaktion für die Herstellung von  $[\text{Tc}(\text{MIBI})_6]^+$  aus  $\text{TcO}_4^-$  an.
- d) Bestimmen Sie aufgrund der Oxidationszahl die Anzahl *d*-Elektronen und zeichnen Sie Ligandendfeld-Diagramme für die beiden Komplexe. Erwarten Sie diamagnetische oder paramagnetische Komplexe? Begründen Sie Ihre Antwort.

Radiopharmazeutika sind sehr potente bildgebende Verbindungen und brauchen daher nur in sehr kleinen Dosen verabreicht zu werden.  $^{99m}\text{Tc}$  hat eine physikalische Halbwertszeit von 6.0 h und eine übliche Dosis von  $[\text{Tc}(\text{MIBI})_6]^+$  hat eine Anfangsaktivität von 500 MBq ( $1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1} = 1 \text{ Zerfall per Sekunde}$ ).

- e) Berechnen Sie, wie viele  $^{99m}\text{Tc}$ -Kerne nötig sind, um diese Aktivität zu erreichen, und die Masse von  $[\text{Tc}(\text{MIBI})_6]^+$ , die man verabreichen muss.

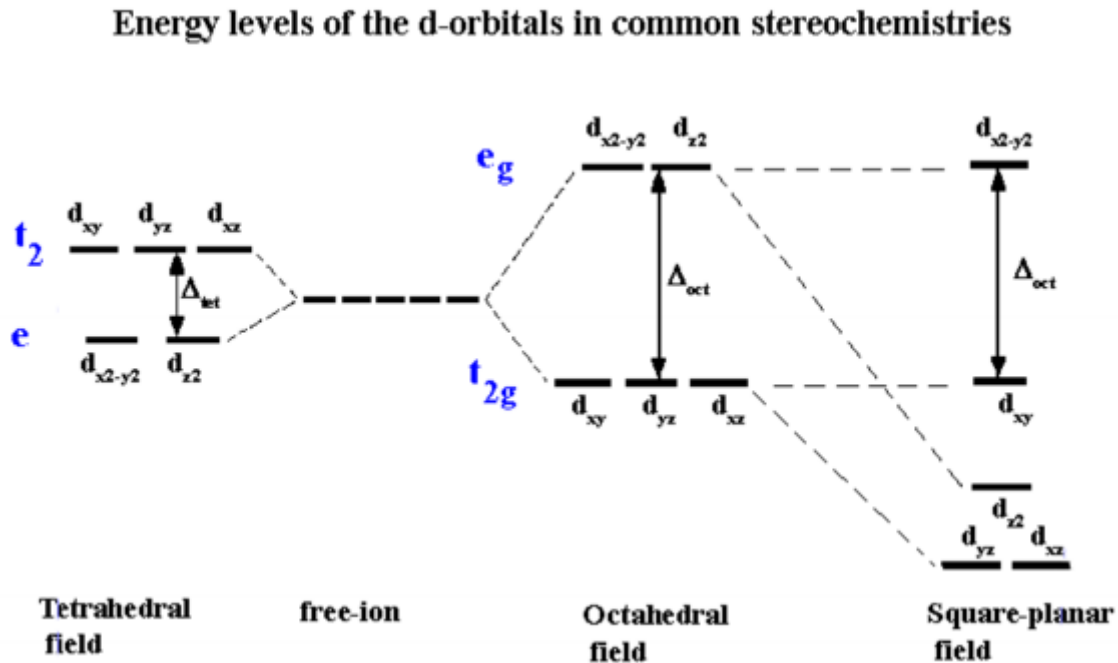


Abbildung 8: Kristallfeldaufspaltung bei verschiedenen Koordinationsgeometrien. Energy levels of the d-orbitals in common stereochemistries = Energieniveaus der d-Orbitale in gängigen Geometrien, tetrahedral field = tetraedrisches Feld, free-ion = unkoordiniert, octahedral field = oktaedrisches Feld, square-planar field = quadratisch-planares Feld.

Ein weiteres wichtiges Tc- Radiopharmazeutikum ist  $^{99m}\text{Tc}$ -HMPAO, das im Bild unten in Form zweier Stereoisomere dargestellt ist.

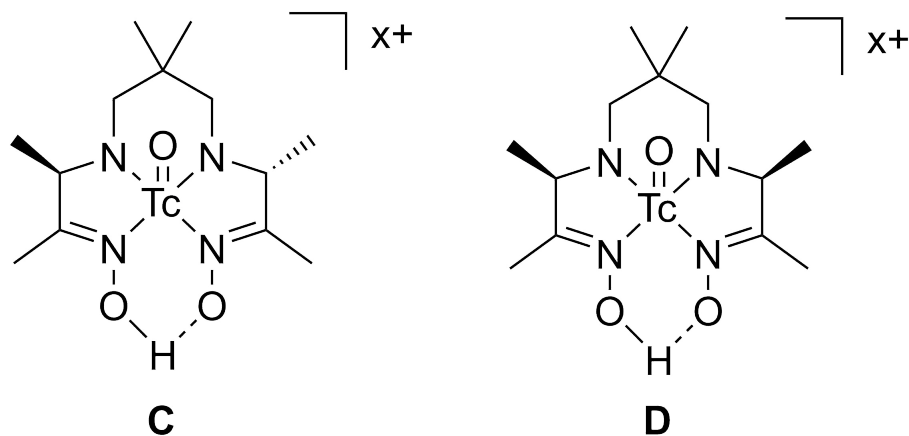


Abbildung 9: Zwei Stereoisomere von  $[\text{Tc}(\text{HMPAO})]^{x+}$ .

- Bestimmen Sie die Nettoladung  $x$  dieses Tc-Komplexes, wobei die Oxidationszahl von Tc +5 ist.
- Wie würde die Kristallfeld-Aufspaltung für einen solchen Komplex basierend auf der Kristallfeld-Aufspaltung für eine oktaedrische Geometrie aussehen?
- Welche(s) der beiden abgebildeten Stereoisomere **C** und **D** sind/ist chiral? Begründen Sie Ihre Antwort.

## AUFGABE 7 - AROMATIZITÄT – HERR DER RINGE

13.0 PUNKTE

Schon immer seit ihrer Entdeckung haben aromatische Moleküle die Chemiker fasziniert. Sie sind in der Natur weit verbreitet und haben einen ganzen Fülle von Anwendungen für die Menschheit gefunden. In dieser Aufgabe schauen wir uns die zugrunde liegenden Prinzipien der Aromatizität von Molekülen basierend auf den Molekülorbital-Diagrammen an.

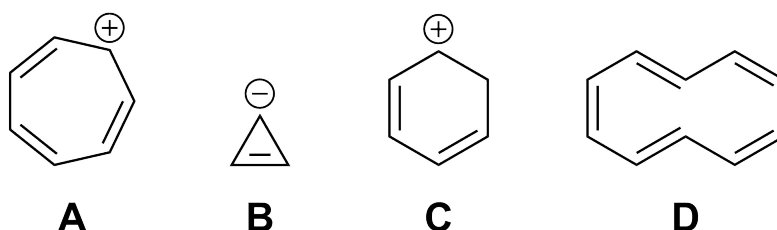


Abbildung 10: Strukturen von potentiell aromatischen Verbindungen A - D.

- a) Geben Sie für die abgebildeten Moleküle an, ob sie gemäss der Hückel-Regel aromatisch, antiaromatisch oder nicht aromatisch sind.

Im Folgenden werden wir die folgenden Moleküle genauer anschauen:

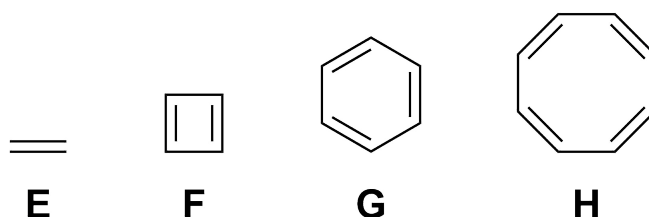
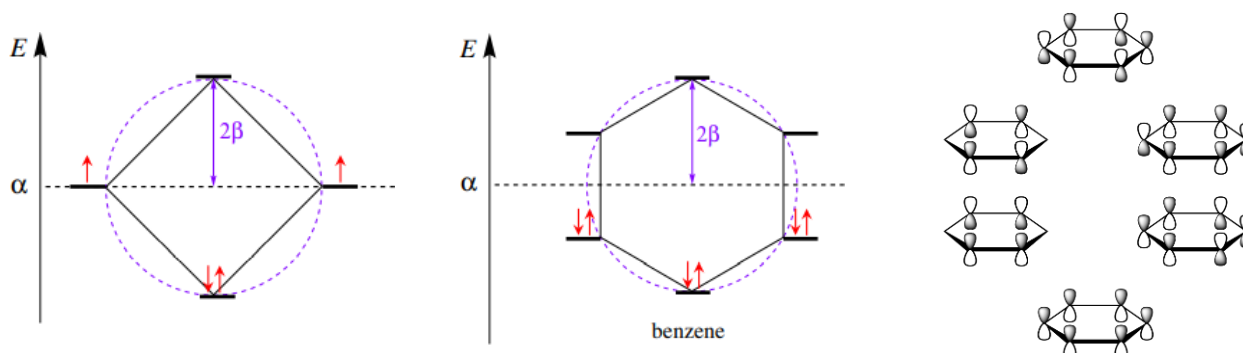


Abbildung 11: Strukturen von links nach rechts: Ethylen E, Cyclobutadien F, Benzen G, Cyclooctatetraen H.

Frost-Musulin Diagramme sind ein nützliches Hilfsmittel bei der Konstruktion von MO Diagrammen solcher cyclischer  $\pi$ -Systeme und können einfach folgendermassen konstruiert werden: Man zeichnet einen Kreis mit dem willkürlichen Radius  $2\beta$ . Man zeichnet die Umrisse eines gleichseitigen Polygons in den Kreis ein, wobei eine Ecke des Polygons direkt nach unten zeigt. Beachten Sie, dass  $\beta$  üblicherweise als ein negativer Faktor betrachtet wird und daher der tiefste Punkt des Kreises die Energie  $\alpha + 2\beta$  besitzt.

Abbildung 12: *Links*: Frost-Musulin-Diagramm von Cyclobutadien. *Mitte*: Frost-Musulin-Diagramm von Benzen. *Rechts*: Molekülorbitale von Benzen.

Überall dort, wo das Polygon den Kreis berührt, zeichnet man eine horizontale Linie ein, die ein Energieniveau des MO darstellt. Oben sind die Frost-Musulin Diagramme von Cyclobutadien **F** und von Benzol **G** als Beispiel dargestellt.

- Zeichnen Sie die Frost-Musulin Diagramme von Cyclooctatetraen **H** und zeichnen Sie die  $\pi$ -Elektronen ein. Schätzen Sie die Energieniveau (ausgedrückt durch  $\beta$ ) basierend auf Ihrer Skizze ab.
- In Analogie zu dem gezeigten MO von Benzen zeichnen Sie alle Molekülorbitale von flachem Cyclobutadien **F** und flachem Cyclooctatetraen **H**. Hinweis: Um Zeit zu sparen reicht es eine Projektion des Moleküls von oben zu zeichnen.

Der Faktor  $\beta$ , den man benutzt hat um das Frost Musulin Diagramm zu zeichnen, steht in Beziehung zur Bindungsenergie von Ethylen. In dem untern abgebildeten MO-Diagramm von Ethylen ergibt die Summation aller besetzten Orbitale für jedes eingezeichnete Elektron eine elektronische Energie von  $\alpha + 2\beta$  für Ethylen.

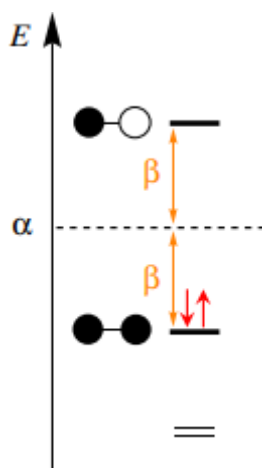


Abbildung 13: MO-Diagramm von Ethylen.

- Berechnen Sie die elektronischen Energien von Cyclobutadien **F**, Benzol **G** und Cyclooctatetraen **H** aufgrund ihrer MO Diagramme.
- Vergleichen Sie die erhaltenen Werte mit der Energie der korrespondierenden lokalisierten Strukturen, d.h. behandeln Sie Benzen als ob es ein System von 3 nicht interagierenden Ethylen Einheiten (Cyclohexatrien) wäre, wobei Sie effektiv den Effekt der Elektronendelokalisierung im Ring vernachlässigen. Ist dieses einfache Argument ausreichend um zu erklären, warum Cyclobutadien und Cyclooctatetraen anti-aromatisch sind?

Cyclobutadien **F** und Cyclooctatetraen **H** sind beide in der früher gezeigten flachen Geometrie anti-aromatisch. Sie versuchen diese Eigenschaft auf zwei verschiedenen Wegen zu vermeiden: Cyclooctatetraen ist flexibel genug um sich aus der Ebene heraus zu verzerren, während Cyclobutadien sich in der Ebene von einem Quadrat hin zu einer mehr rechteckigen Form verzerrt.

- Zeichnen Sie die Geometrie von nicht-planarem Cyclooctatetraen **H**. Beachten Sie, dass alle Doppelbindungen im Ring immer noch cis-Konfiguration haben müssen.
- Zeichnen Sie das Frost-Musulin Diagramm eines rechteckig-verzerrten Cyclobutadiens **F**. Welche Veränderung erwarten Sie für die Elektronenkonfiguration?

## AUFGABE 8 - NMR DYNAMIK - SCHNELL ODER LANGSAM?

14.0 PUNKTE

Chlorcyclohexan,  $C_6H_{11}Cl$ , ist eine einfache Halogenorganische Verbindung, die eine begrenzte Verwendung als Reagenz in Kreuz-Kupplungsreaktionen oder als Lösungsmittel findet, das etwas polarer als Cyclohexan ist.

- Wie viele cyclische Isomere von  $C_6H_{11}Cl$  existieren theoretisch? (beginnen Sie, indem Sie die verschiedenen C–H Gerüststrukturen zeichnen und erst dann entscheiden, wie viele Chlor-Regioisomere pro Gerüststruktur existieren).
- Wie viele Peaks erwarten Sie im  $^1H$  NMR Spektrum für die Kohlenwasserstoff-Gerüste? Sie finden unten ein simuliertes  $^1H$ NMR Spektrum von Chlorcyclohexan in  $CDCl_3$  bei 300MHz und 298 K. Ordnen Sie alle Peaks den Wasserstoffatomen der Struktur zu?

Sie finden unten ein simuliertes  $^1H$  NMR Spektrum von Chlorcyclohexan in  $CDCl_3$  bei 300 MHz und 298 K.

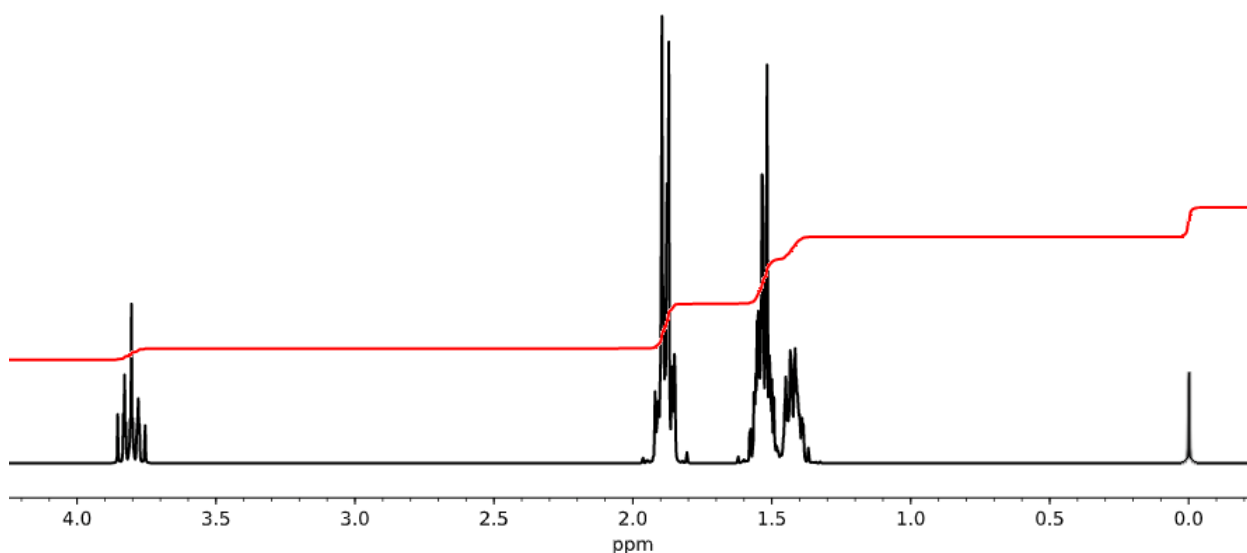


Abbildung 14: Errechnetes  $^1H$  NMR Spektrum von Chlorcyclohexan in  $CDCl_3$  bei 300 MHz und 298 K.

- Ordnen Sie alle Peaks den Wasserstoffatomen der Struktur zu.
- Was ist der Peak bei 0.00 ppm?

Sie nehmen experimentell ein  $^1H$  NMR Spektrum einer Chlorcyclohexan Probe in  $CDCl_3$  bei 300 MHz sowohl bei 298 K und als auch bei 192 K auf. Zu Ihrer Überraschung finden Sie jetzt zwei Peaks nahe bei 4.00 ppm im 192 K Spektrum (siehe Abb.). Erklären Sie diese Beobachtung mit geeigneten Strukturen.

- Erklären Sie diese Beobachtung mit geeigneten Strukturen.
- Welches Peak-Aufspaltungsmuster erwarten Sie für die beiden Peaks? Zeichnen Sie das Aufspaltungsmuster für beide und bezeichnen Sie den Typ des erwarteten Musters. Warum kann man dies experimentell nur für eines beobachten?
- Berechnen Sie die Änderung der Freien Enthalpie ( $\Delta G$ ) für einen Chlor-Substituenten bei 192 K in kcal/mol.

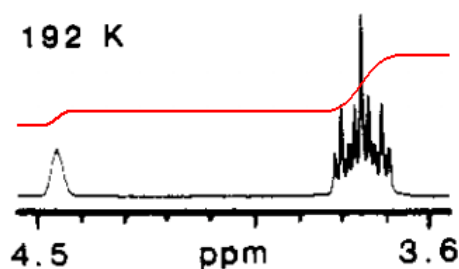


Abbildung 15: Gemessenes  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von Chlorocyclohexan in  $\text{CDCl}_3$  bei 300 MHz und 192 K um 4.00 ppm.

- h) Schliesslich nehmen Sie sogar noch mehr Spektren bei verschiedenen Temperaturen auf und erhalten angepasste Umwandlungsgeschwindigkeiten wie unten abgebildet. Berechnen Sie die Aktivierungsenergie in kcal/mol für die beobachtete Umwandlung. Nehmen Sie an, dass die Aktivierungsenergie über den ganzen Temperaturbereich stabil ist.

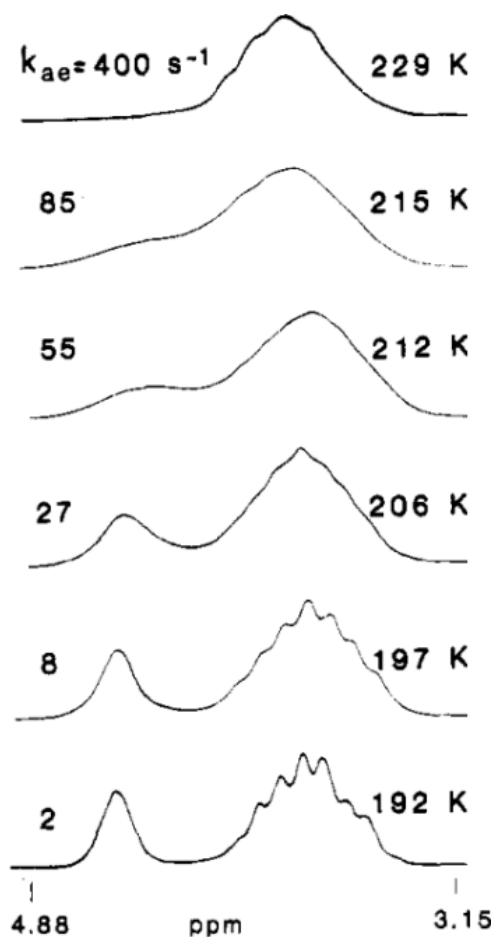
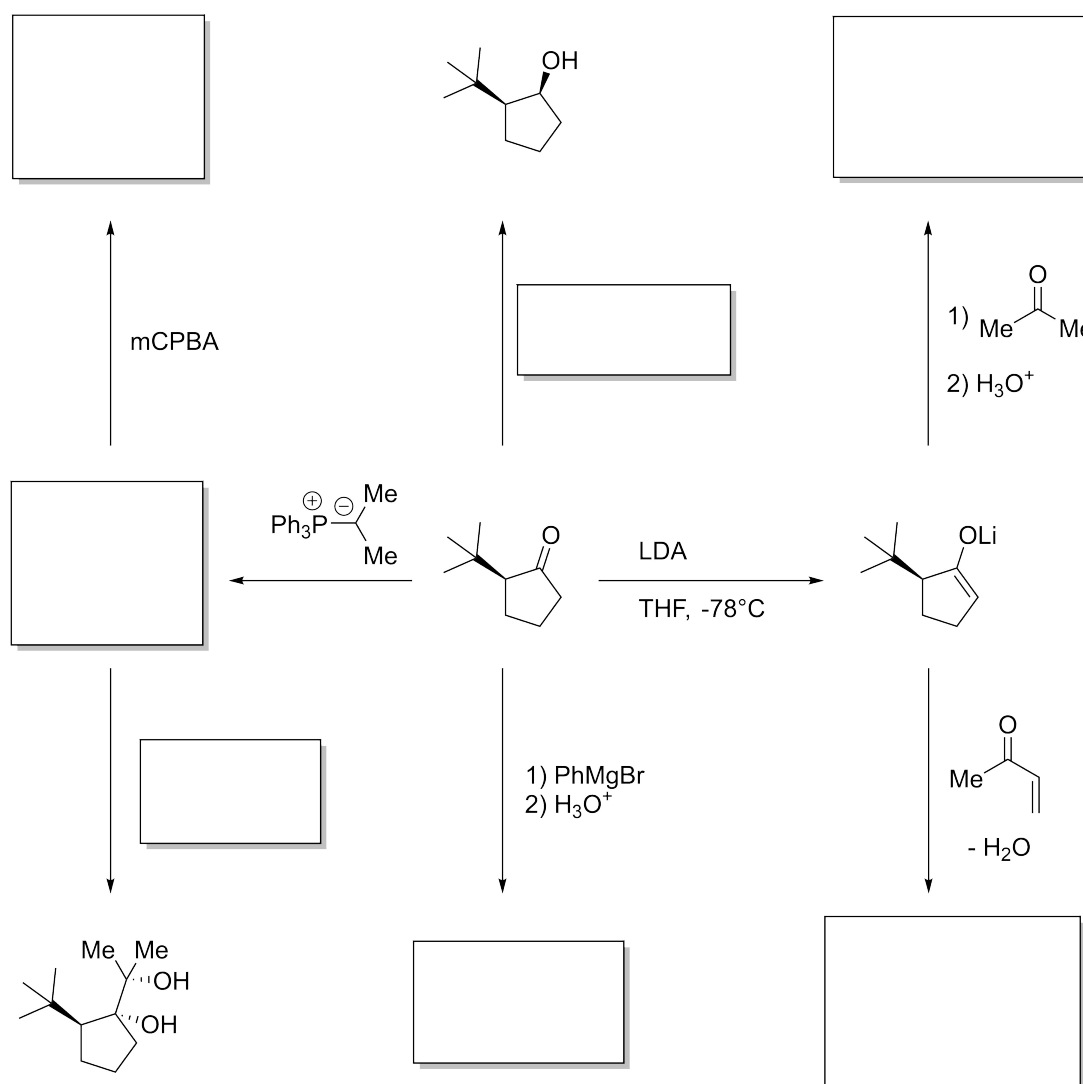


Abbildung 16: Reihe von  $^1\text{H}$  NMR Spektren von Chlorocyclohexan in  $\text{CDCl}_3$  bei 300 MHz um 4.00 ppm über eine Temperaturspanne. Ermittelte Übergangsgeschwindigkeiten vom axialen zum equatorialen Konformer sind zusätzlich gegeben.

## AUFGABE 9 - SPIEGLEIN, SPIEGLEIN AN DER WAND - CHIRALITÄTSMÄRCHEN

11.5 PUNKTE

Abbildung 17: Schema rund um 2-*tert*-Butylcyclopentanon.

- a) Füllen Sie alle Kästchen im obigen Schema aus. Stellen Sie sicher, dass Sie Stereoinformation angeben, wo nötig.
- b) Bestimmen Sie die absolute Konfiguration der folgenden Moleküle **A** und **B**, die je eine Chiralitätsebene oder eine Chiralitätsachse enthalten. Begründen Sie Ihre Antwort.

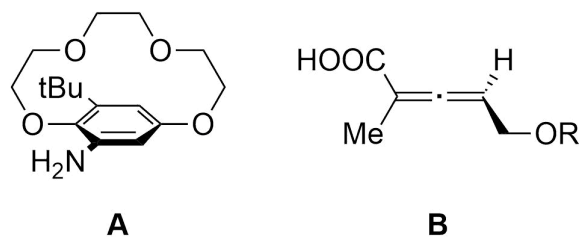


Abbildung 18: Zwei Moleküle mit Chiralitätsebene und Chiralitätsachse.



- c) Bestimmen Sie die Helikalität für alle helikalen Elemente für die abgebildeten zwei bis-helikalen Systeme **C** und **D**. Welche(s) dieser beiden Stereoisomere ist/sind chiral? In welcher Beziehung stehen die zwei Stereoisomere zueinander?

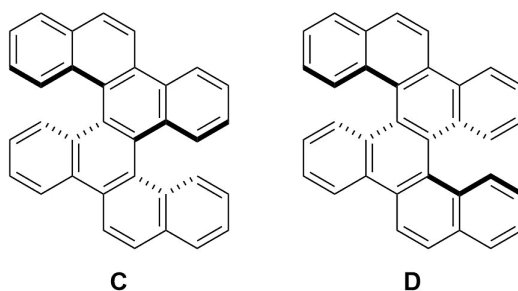


Abbildung 19: Zwei Moleküle **C** und **D** mit potentieller helikaler Chiralität.

## AUFGABE 10 - TOTALSYNTHESE VON CLAVIZEPIN

16.0 PUNKTE

(-)-Clavizepin (**1**) ist ein Alkaloid das 1986 aus *Corydalis claviculata* isoliert wurde und als racemische Mischung zuerst von dem japanischen organischen Chemiker Hiroyuki Ishibashi synthetisiert wurde. Eine faszinierende Eigenschaft ist die Gegenwart einer pharmakologisch attraktiven 1-Aryl-3-Benzazepin-Einheit als hoch selektivem D-1 Dopamin Rezeptor Antagonist. Der Schlüsselschritt in der Synthese ist eine Pummerer Umlagerung, in der sich elegant ein 7-Ring bildet.

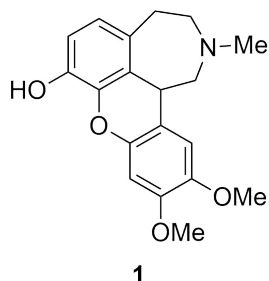


Abbildung 20: Struktur von Clavizepin ohne Stereoinformation.

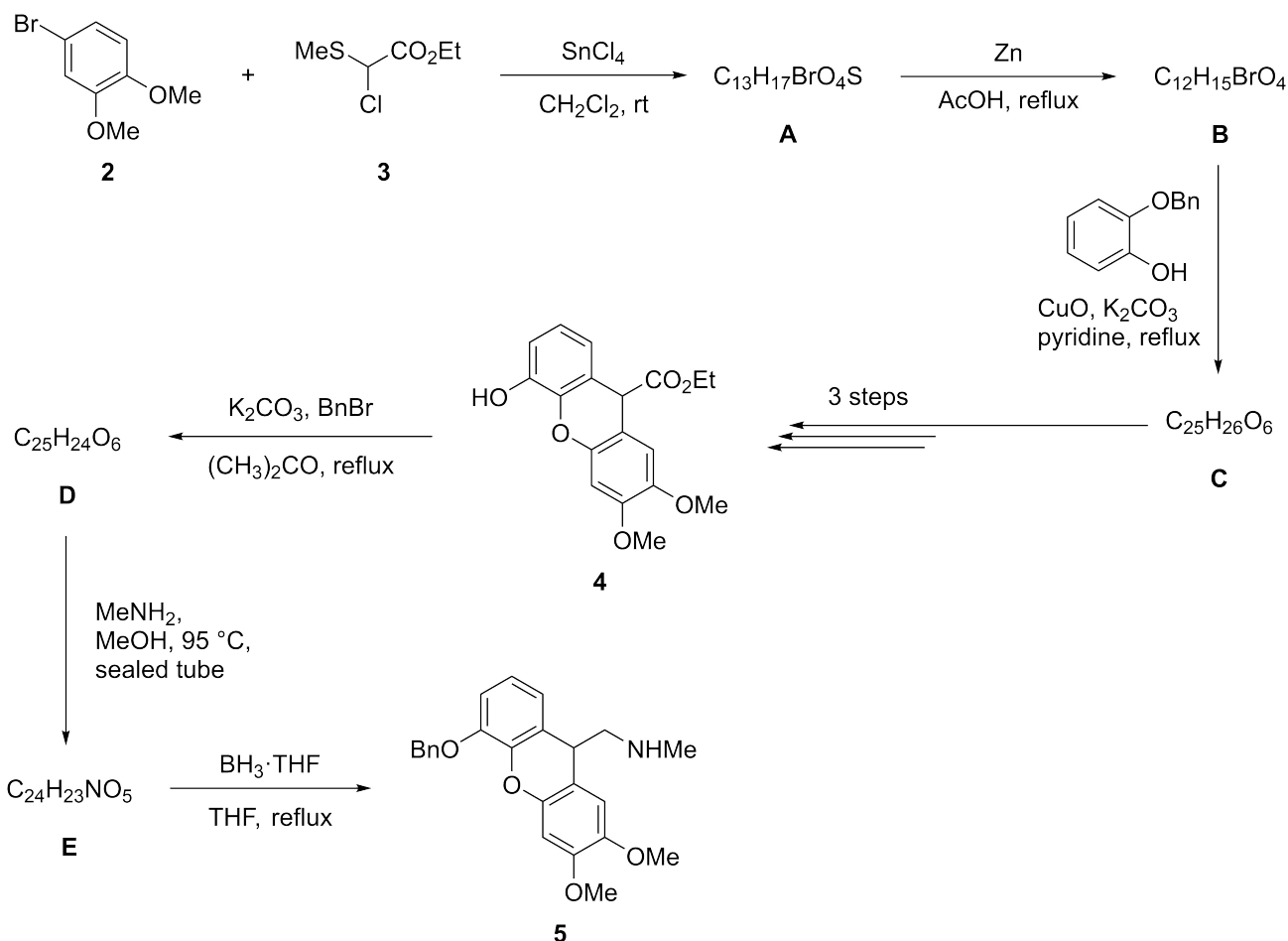


Abbildung 21: Erste Hälfte von Ishibashi's Route. rt = Raumtemperatur, reflux = Reflux, pyridine = Pyridin, sealed tube = Versiegeltes Gefäss.

a) Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen **A** – **E** ohne Stereochemie.

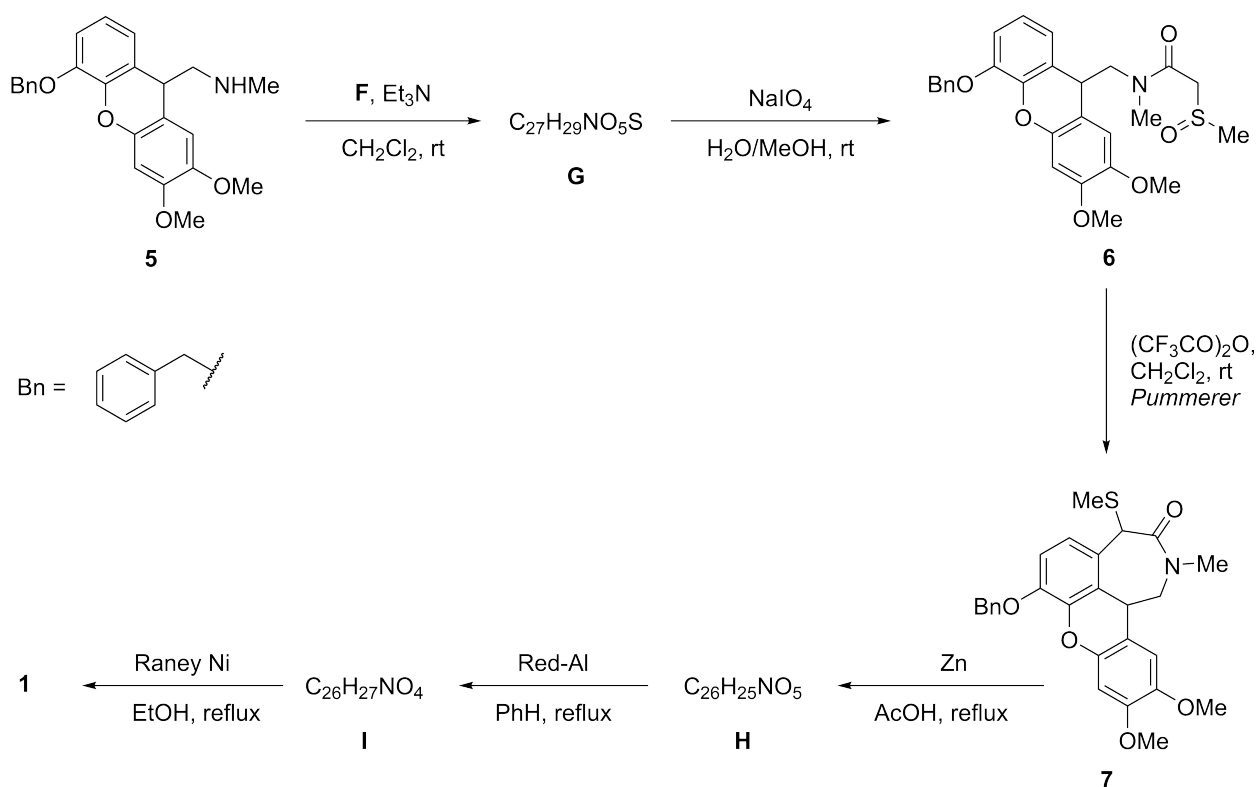


Abbildung 22: Zweite Hälfte von Ishibashi's Route.

- Schlagen Sie ein geeignetes Reagenz für das Reagenz **F** vor.
- Zeichnen Sie die Strukturen der Verbindungen **G** – **I** ohne Stereochemie.
- (-)-Clavizepin (**1**) hat S-Konfiguration. Zeichnen Sie das natürliche Produkt mit der richtigen Stereochemie.
- Wie würden Sie (-)-Clavizepin basierend auf Ishibashi's Syntheseweg herstellen??

Hinweise:

- Reduktionsmittel:
  - $\text{Zn}$ , selektiv für C–S Bindungen
  - $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$
  - $\text{Red-Al}$
  - $\text{Raney Ni}$ , zur Entfernung von Benzyl - Schutzgruppen
- Oxidationsmittel:
  - $\text{NaIO}_4$ , für vicinale Diole and Sulfide

Eine alternative Route um enantiomerenreines 1-Aryl-benzazepin herzustellen, basiert auf der racemischen Trennung mit Campher-10-Sulfonsäure.

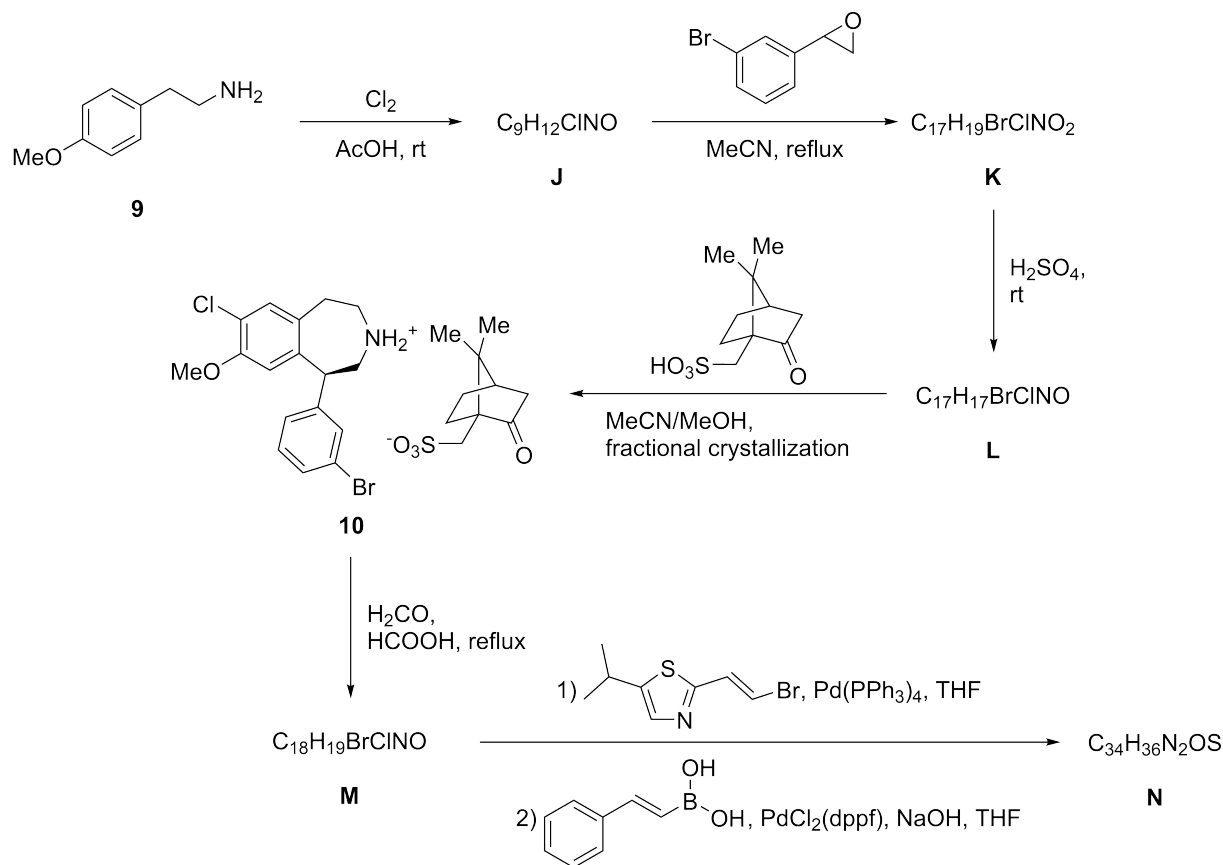


Abbildung 23: Alternative Route für Clavazepin-Derivate. fractional crystallization = fraktioniertes Auskristallisieren, dppf = Bis(diphenylphosphino)ferrocen.

f) Zeichnen Sie die Strukturen **J** – **N** mit der Stereochemie.