

**CHEMISTRY.
OLYMPIAD.CH**

CHEMIE-OLYMPIADE
OLYMPIADES DE CHIMIE
OLIMPIADI DELLA CHIMICA

SwissChO 2022 - Theoretische Finalprüfung

INSTRUCTIONS

- Schreiben Sie Ihren Namen auf jedes Blatt und nummerieren Sie diese.
- Sie haben 3 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.
- Stecken Sie am Ende der Prüfung Ihre Blätter in den bereitgelegten Umschlag. Kleben Sie den Umschlag nicht zu.
- 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 27 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	$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon \cdot c \cdot L$

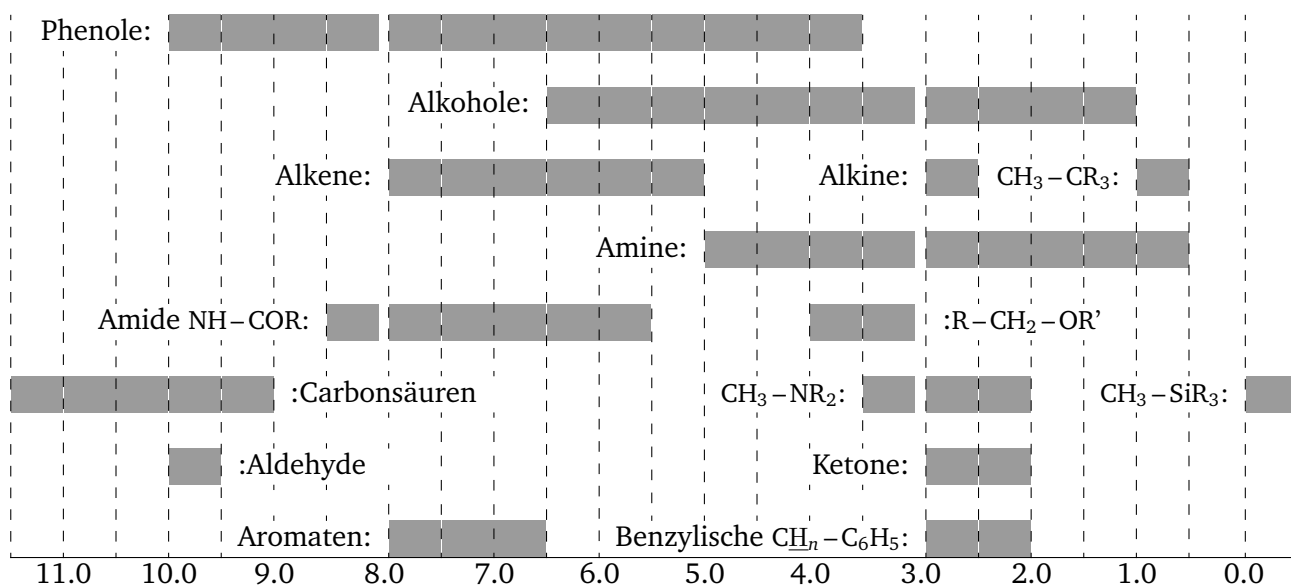
Bei der Berechnung von Gleichgewichtskonstanten sind alle Konzentrationen auf die Standardkonzentration $1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ mol L}^{-1}$ bezogen. Behandeln Sie in der gesamten Prüfung alle Gase als ideale Gase, sofern in der Aufgabe nicht anders beschrieben.

Periodensystem der Elemente

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01																9 F 19.00
11 Na 22.99	12 Mg 24.31																17 Cl 35.45
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc [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]			

¹H MAGNETISCHE KERNRESONANZ-SPEKTROSKOPIE

CHEMISCHE VERSCHIEBUNG (IN PPM / TMS)



H – H KOPPLUNGSKONSTANTEN (IN Hz)

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

ax = axial, eq = äquatorial

IR-SPEKTROSKOPIE-TABELLE

Schwingungsmodus	σ / 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 $-(\text{CO})$ –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 CH_2 (Beugung)	1480 – 1440	mittel
Aliphat CH_3 (Beugung 1)	1470 – 1440	mittel
Aliphat 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 NO_2 (Streckung 1)	1600 – 1500	stark
Nitro 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

PUNKTETAFEL**NICHT VON TEILNEHMENDEN AUSZUFÜLLEN**

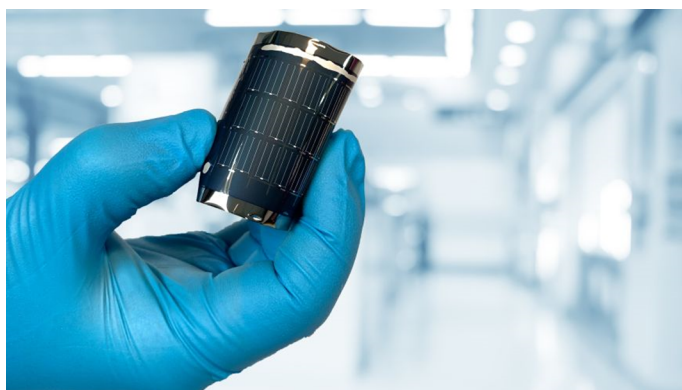
Name des/der Teilnehmers/in: _____

Aufgabe	Titel	Maximale Punktzahl	Erzielte Punktzahl
1	Kristalline Solarzellen	11.0	
2	Bildung von Weinstein in Wein	14.0	
3	Brennstoff für einen Apogäumsmotor	16.5	
4	Elektrochemie von Gold	14.0	
5	Kinetische Studien zur Bildung von Nitrylfluorid	12.5	
6	Kristallfeldtheorie und Komplexchemie	11.0	
7	Stereo- und Biochemie von Milchsäure	15.0	
8	Strukturanalyse	20.0	
9	Umwandlung funktioneller Gruppen	18.0	
10	Totalsynthese von Platensimycin aus (S)-Carvon	14.0	
Total		146.0	

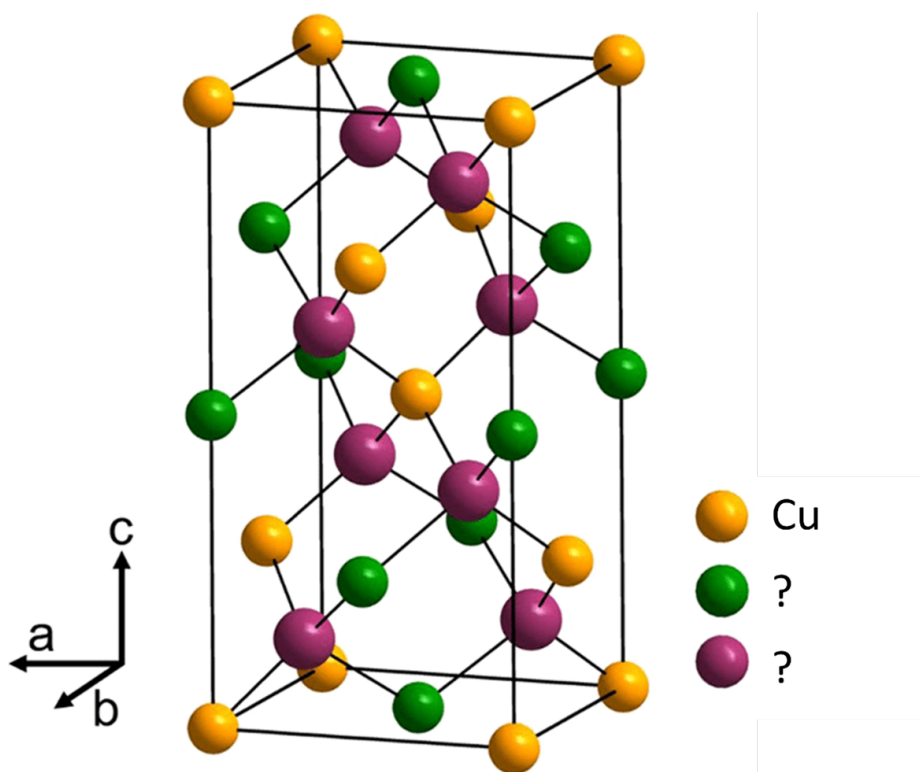
AUFGABE 1 - KRISTALLINE SOLARZELLEN

11.0 PUNKTE

Kupfer-Indium-Selenid-Kristalle (CuInSe_2) sind Halbleiter, welche sich durch eine hohe Absorption von Sonnenlicht auszeichnen. Daher wurden CuInSe_2 -Kristalle für die Anwendung in Solarzellen untersucht. Aufgrund des sehr hohen Absorptionskoeffizienten von CuInSe_2 wird im Vergleich zu anderen Halbleitern nur eine sehr viel dünnere Schicht von CuInSe_2 für die Lichtabsorption benötigt. Das bedeutet weiter auch, dass CuInSe_2 -basierte Solarzellen so dünn sind, dass sie gebogen werden können. Der Rekord für die höchste Effizienz für diese Art von Solarzellen wird von der Eidgenössischen Materialprüfungsanstalt (EMPA) gehalten. Im Herbst 2021 vermeldete die EMPA für diese Art von Solarzellen eine Effizienz von 21.4 %, mit welchen Sonnenlicht in elektrische Energie umgewandelt werden kann.



In der untenstehenden Abbildung ist die tetragonale Elementarzelle des CuInSe_2 -Kristalls gezeigt. Die Kristallstruktur ist ähnlich zweier aufeinandergestapelten Zinkblende-Elementarzellen (kubisch-flächenzentriert). Die Winkel der Elementarzelle sind $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Die Gitterkonstanten betragen $a = b = 5.8 \text{ \AA}$ und $c = 11.6 \text{ \AA}$.



1.1 Die orangen Atome sind Kupfer. Welche der Atome (violett oder grün) sind Indium, welche (violett oder grün) sind Selen?

1.2 1. Aus wie vielen CuInSe_2 -Einheiten besteht eine einzelne Elementarzelle?

1.3 Berechne die Dichte von CuInSe_2 in g cm^{-3} .

1.4 3. Kupfer, Indium und Selen werden durch eine Methode mit dem Namen «Tiefemperatur-Gasabscheidung» auf eine Oberfläche aufgetragen. Um diese Methode anzuwenden, musst du wissen, wieviel Kupfer im Endprodukt benötigt wird. Berechne den Kupferanteil (in Masseprozent) in CuInSe_2 .

Nachdem CuInSe_2 als dünne Schicht (Substrat, «Substrate») aufgetragen wurde, soll es an bestimmten Punkten wieder entfernt werden. Dafür wird eine Methode namens «Ätzen» verwendet. Eine Beschichtung («Etch mask») wird auf die CuInSe_2 -Oberfläche aufgetragen, um an den unbeschichteten Stellen die CuInSe_2 -Kristalle mithilfe starker Chemikalien entfernen zu können.



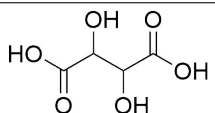
1.5 Schreibe die ausgeglichene Reaktionsgleichung für das Auflösen von CuInSe_2 mit Ätzlösung (Schwefelsäure, H_2SO_4 , und Wasserstoffperoxid, H_2O_2) auf. Festgestellte Produkte sind H_2SeO_4 , $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$, CuSO_4 , und H_2O .

AUFGABE 2 - BILDUNG VON WEINSTEIN IN WEIN

14.0 PUNKTE

Nach einer langen Lagerungszeit können sich in Weinfässern Kristalle bilden. Abhängig vom Auftreten färbender Anthocyanine sind diese oft gelblich in Weisswein und pink in Rotwein. Der berühmte deutsche Schriftsteller J. W. Goethe hatte dies bereits dokumentiert, und vor 100 Jahren hat der Chemieingenieur W. Klapproth die Löslichkeit dieses Minerals mit dem Namen «Weinstein» untersucht. Weinstein ist das Monokaliumsalz der Weinsäure, das Salz hat einen säuerlichen Geschmack und kommt natürlicherweise in Trauben vor. Klapproth hat seine Experimente in reinem Wasser durchgeführt, was jedoch den gewissen Alkoholanteil im Wein vernachlässigt. Ebenfalls war er sich nicht bewusst, dass das Weinsäure-Alkohol-Wasser-System durch folgende drei Punkte noch zusätzlich komplizierter wird: 1) Die Löslichkeit von Tartraten im Wasser in Alkohol-Wasser-Mischungen ist tiefer als in reinem Wasser, 2) Die Löslichkeit ist stark von der Temperatur abhängig, und 3) Weinsäure kann auch andere Salze bilden, wie zum Beispiel mit Calcium. Folgend sind Daten zu einigen Verbindungen gelistet, die für die folgenden Aufgaben möglicherweise nützlich sind:

Table 2: Überblick über die eventuell involvierten Substanzen. Die Löslichkeiten sind für reines Wasser bei 20 °C angegeben.

Trivialname	Formalname	Summenformel	Löslichkeit [g L ⁻¹]	Chemische Formel
Weinsäure	2,3-Dihydroxybutandisäure	C ₄ H ₆ O ₆	1394	
Weinstein	Kaliumhydrogentartrat	C ₄ H ₅ KO ₆	4.2	
	Calciumtartrat	C ₄ H ₄ CaO ₆	1.2	

2.1 Weinsäure hat zwei stereogene Zentren, in Traubensaft kommt jedoch nur die (*R,R*)-Form vor. Zeichne alle möglichen Stereoisomere von Weinsäure und entscheide jeweils, ob sie chiral sind. Bestimme ihre absoluten Konfigurationen.

2.2 Weinsäure ist gut löslich in Wasser. Du findest die Literaturwerte in obenstehender Liste. Gib zwei Gründe, wieso das so ist.

2.3 In welchem pH-Bereich wird Weinstein hauptsächlich gebildet? Und bei welchem pH-Wert bevorzugt? Erkläre und zeichne ein Diagramm, um die Bildung von Weinstein in Abhängigkeit des pH-Werts zu zeigen.

2.4 In einem Weisswein beträgt die gesamte Weinsäurekonzentration 5.64 g L⁻¹ und der pH beträgt 3.4. Welche Formen von Weinsäure sind in welchen Konzentrationen vorhanden? Runde die Verhältnisse, sodass du ganzzahlige Zähler und Nenner erhältst.

2.5 Der Kaliumgehalt in Traubensaft hängt vom Zustand des Bodens ab. In unserem Weisswein aus Aufgabe **2.4** wurde ein Gehalt von 210 mg L^{-1} festgestellt. Welcher Konzentration in mol L^{-1} entspricht das?

Wenn die Löslichkeit von Weinstein in einer Lösung von 12 % Ethanol in Wasser bei 15°C einem Wert von 2.25 g L^{-1} entspricht, fällt dann Weinstein bei dieser Temperatur aus? Nimm als Vereinfachung an, dass Weinstein ein schwerlösliches Salz ist und bestimme das Löslichkeitsprodukt bei 15°C .

2.6 Nimm die folgende Tabelle mit Löslichkeiten zu Hilfe. Bei welcher Temperatur fällt Weinstein aus?

Table 3: Löslichkeit von Weinstein in g L^{-1} in Alkohol-Wasser-Modelllösungen.

Temperatur ($^\circ\text{C}$)	0 Vol.-% Alkohol	10 Vol.-%	11 Vol.-%	12 Vol.-%	13 Vol.-%
-4	2.00	1.05	0.98	0.91	0.86
0	2.25	1.26	1.17	1.11	1.04
5	2.66	1.58	1.49	1.40	1.32
10	3.42	2.02	1.91	1.81	1.71
15	4.17	2.45	2.35	2.25	2.13
20	4.92	3.08	2.92	2.77	2.63

AUFGABE 3 - BRENNSTOFF FÜR EINEN APOGÄUMSMOTOR**16.5 PUNKTE**

Um einen Satelliten von einer ursprünglich parabolischen Flugkurve in einen stabilen Orbit zu bringen, oder um ihn in auf einem höheren Orbit zu halten, wird eine spezielle Antriebstechnik verwendet: ein Apogäumsmotor. In diesem Prozess werden zwei verschiedene Treibstoffe gemischt und diese entzünden in einer Brennkammer. Der Schub aus einer Düse treibt den ferngesteuerten Satelliten an. Oftmals reicht der bloße Kontakt der beiden Treibstoffe für eine Reaktion. In folgendem Beispiel ist dies der Fall, es werden Methylhydrazin (CH_6N_2 , Flüssigkeit im Tank) und Distickstofftetroxid (N_2O_4 , ebenfalls flüssig im Tank) ohne zusätzliche Komponenten als Treibstoffe verwendet.

In der folgenden Tabelle findest du die thermodynamischen Daten aller möglicherweise involvierten Stoffe:

Table 4: Thermodynamische Daten der Verbindungen bei 300 K und 100 Pa.

Stoff	ΔH_f^0 (g) [kJ mol^{-1}]	S^0 (g) [$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$]	ΔH (l \rightarrow g) [kJ mol^{-1}]	C_p [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]
CH_6N_2	54.2	250	40.3	1.410
N_2O_4	9.0	304	2.0	0.785
H_2O	-242	189	44.0	1.858
N_2	0.0	192		1.039
CO_2	-393	214		0.817

3.1 Distickstofftetroxid, ein Dimer von Stickstoffdioxid NO_2 , ist eine extrem reaktive Substanz, und dennoch selbst bei Raumtemperatur in einem Gleichgewicht mit Stickstoffdioxid. Wie ist das möglich? Zeichne die Skelettformeln des (asymmetrischen) Methylhydrazins und des (symmetrischen) Distickstofftetroxids und erkläre, weshalb N_2O_4 so reaktiv ist, aber dennoch stabil genug, um nicht komplett zu zerfallen.

3.2 Schreibe die ausgeglichene Reaktionsgleichung für die Reaktion zwischen Methylhydrazin und Distickstofftetroxid auf. Berechne das benötigte Massenverhältnis für eine optimale stöchiometrische Mischung der beiden Reaktanden.

3.3 Bestimme die Reaktionsenthalpie pro mol eines einzelnen Reaktanden und ebenso pro Gramm Treibstoffgemisch (verwende dein Ergebnis aus **3.2**) unter Standardbedingungen.

3.4 Die tatsächliche Triebkraft ist die freie Enthalpie. Dazu müssen jedoch die thermodynamischen Daten unter den Bedingungen an der Düse verfügbar sein, wofür der Raketentechniker eine Temperatur von 3400 K in der Brennkammer annimmt. Passe daher die Reaktionsenthalpie von Aufgabe **3.3** den entsprechenden Bedingungen an.

3.5 Bestimme jetzt die Triebkraft für die abgeschätzte Temperatur. Wähle eine Referenz (pro mol oder pro g), so dass du schnell Antworten geben kannst. (Wenn du mit dem Prozess nicht vertraut bist, gib die Triebkraft als grobe Abschätzung bei Raumtemperatur 300 K).

Der Fernmeldesatelliten Hotbird 7A mit einer Masse von $m = 4100 \text{ kg}$ wird mit Hilfe der letzten Stufe einer Trägerrakete über einen low earth orbit: LEO in 200 km Höhe auf eine geostationäre Umlaufbahn GEO mit einem Bahnradius von 4223 km gehoben, wo er ohne letzte Stufe der Trägerrakete ankommt. Um auf dieser Höhe auf den GEO einzuschwenken, muss zum ersten Mal der Apogäumsmotor des Satelliten gezündet werden, um für eine Beschleunigung von ca. 1995 m s^{-1} auf 3071 m s^{-1} zu sorgen. Für die Bestimmung kann der Satz der kinetischen Energie ausreichen.

Der Treibstoff an Bord muss dabei nicht nur für diese Zündung ausreichen, sondern auch für weitere Kurskorrekturen.

3.6 Welche Menge Treibstoff ist nötig, um die Beschleunigung für die geostationäre Umlaufbahn GEO zu erreichen? Wie gross sollte die Menge an Treibstoff sein, wenn Du einrechnest, dass als Näherung rund die Hälfte Deiner errechneten Treibstoffmasse auch noch beschleunigt werden muss und ein Überschuss an 15 % für zukünftige Bahnkorrekturen vorhanden sein müssen?

AUFGABE 4 - ELEKTROCHEMIE VON GOLD

14.0 PUNKTE

Gold ist als Edelmetall bekannt. Jedoch existieren auch Goldverbindungen, wie zum Beispiel folgende Koordinationsverbindungen mit Chlorid $[\text{AuCl}_4]^-$ und $[\text{AuCl}_2]^-$.

4.1 Was sind die Oxidationszahlen von Gold in $[\text{AuCl}_4]^-$, $[\text{AuCl}_2]^-$, und elementarem Au?

4.2 Schreibe die Halbzellenreaktionen sowie die gesamte Redoxgleichung für die Disproportionierung von $[\text{AuCl}_2]^-$ auf.

4.3 Berechne mithilfe des untenstehenden Latimer-Diagramms bei $\text{pH} = 0$, ob $[\text{AuCl}_2]^-$ gegenüber einer Disproportionierung stabil ist.

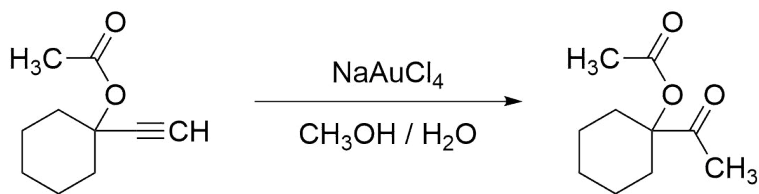


4.4 Wie gross ist das elektrochemische Potential der direkten Reaktion von $[\text{AuCl}_4]^-$ zu elementarem Au?

4.5 Kann Goldpulver mithilfe von reinem Sauerstoff oxidiert werden? Gib eine ausgeglichene Reaktionsgleichung an. Nimm an, dass der Partialdruck von Sauerstoff $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$ beträgt und dass Gold in wässriger Lösung mit Chloridionen vorliegt. Das Elektrodenpotential der Sauerstoffhalbzelle ist gegeben als $E^0_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = 1.229 \text{ V}$.

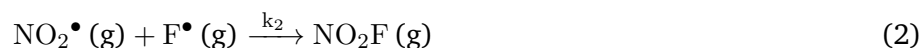
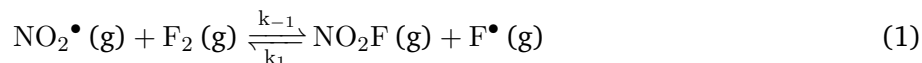
4.6 In welchem pH-Bereich ist es möglich, Goldpulver mit Wasserstoffperoxid (H_2O_2 , $E^0_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = 1.763 \text{ V}$) in Anwesenheit von Chloridionen zu oxidieren? Nimm an, dass die Konzentrationen aller Ionen mit Ausnahme von H^+ in Lösung 1 mol L^{-1} betragen und dass das Potential $E^0_{[\text{AuCl}_2]^-/\text{Au}}$ unabhängig vom pH-Wert ist.

4.7 Goldsalze wie z. B. NaAuCl_4 werden als Katalysatoren für die Oxidation von Alkinen zu Methylketonen verwendet. Sie können ebenso für die Bildung von terminalen Amiden benutzt werden. Wie würdest du das untenstehende Edukt ändern, um ein Amid anstelle eines Methylketons zu erhalten? Zeichne die Skelettformel des neuen Edukts.



AUFGABE 5 - KINETISCHE STUDIEN ZUR BILDUNG VON NITRYLFLUORID**12.5 PUNKTE**

Nitrylfluorid kann durch die Reaktion von Fluorgas mit Stickstoffdioxid in den folgenden Schritten hergestellt werden:



5.1 Formuliere die stöchiometrische Gesamtgleichung für die Bildung von Nitrylfluorid aus den oben genannten Schritten (1) und (2).

5.2 Stelle das Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von Nitrylfluorid in folgender Form auf:

$$\frac{d[\text{NO}_2\text{F}]}{dt} = \dots$$

5.3 Welcher der Stoffe in den Schritten (1) und (2) ist sehr reaktiv und deshalb nie in hoher Konzentration vorhanden? (nenne nur einen).

5.4 Benutze die Steady-State-Approximation für den entsprechenden Stoff, um damit die Konzentration des Stoffes zu bestimmen.

5.5 Verwende deine Ergebnisse aus Aufgabe **5.3**, um ein vereinfachtes Geschwindigkeitsgesetz für die Bildung von Nitrylfluorid zu schreiben.

5.6 Vereinfache den unter **5.4** gefundenen Ausdruck unter der Näherung, dass $k_2 \gg k_1, k_{-1}$. Dies ergibt folgende Gleichung::

$$\frac{d[\text{NO}_2\text{F}]}{dt} = 2 \cdot k_1 [\text{NO}_2] [\text{F}_2] - \frac{k_{-1} \cdot k_1 [\text{F}_2] [\text{NO}_2\text{F}]}{k_2}$$

5.7 Bei sehr tiefen Konzentrationen von Nitrylfluorid, z.B. zu Beginn der Reaktion, kann das Geschwindigkeitsgesetz folgendermassen vereinfacht werden:

$$\frac{d[\text{NO}_2\text{F}]}{dt} = 2 \cdot k_1 [\text{F}_2] [\text{NO}_2] \quad (3)$$

Wieso kann diese Vereinfachung gemacht werden?

5.8 Zeige in einigen Schritten, wie du aus deinem Ergebnis von Teilaufgabe **5.5** zum vereinfachten Geschwindigkeitsgesetz (3) kommst.

Für die Bestimmung von k_1 wurde die Anfangsgeschwindigkeit v_0 für verschiedene Konzentrationen von Fluor und Stickstoffdioxid ermittelt.

Anfangsgeschwindigkeit v_0 / $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$	$[\text{F}_2]$ / mol m^{-3}	$[\text{NO}_2]$ / mol m^{-3}
0.004	$5.2889 \cdot 10^{-6}$	$5.2889 \cdot 10^{-6}$
0.008	$5.3000 \cdot 10^{-7}$	$1.0555 \cdot 10^{-4}$
0.006	$9.3100 \cdot 10^{-6}$	$4.5068 \cdot 10^{-6}$
0.002	$4.5454 \cdot 10^{-4}$	$3.0770 \cdot 10^{-8}$

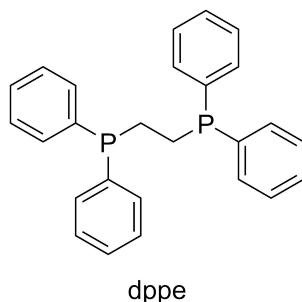
5.9 Bestimme die Geschwindigkeitskonstante k_1 in der dazugehörigen Einheit unter Einbezug aller Datenpunkte.

5.10 Nach einer gewissen Zeit ist das Geschwindigkeitsgesetz aus Aufgabe 5.7 nicht mehr gültig. Wieso? *Tipp*: Bedenke, welche Reaktionen ablaufen.

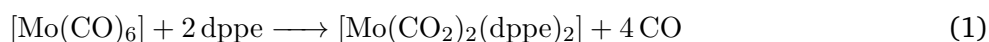
AUFGABE 6 - KRISTALLFELDTHEORIE UND KOMPLEXCHEMIE

11.0 PUNKTE

Da Chelatliganden mit mehr als einem Atom an ein Metall binden (daher ihr Name, “chelé” bedeutet auf griechisch Krepsschere) können sie sehr stabile Komplexe bilden, weshalb diese Liganden in der Komplexchemie eine sehr wichtige Rolle einnehmen. Ein solcher Ligand ist dppe: (1,2-bis(diphenylphosphanyl)ethan). Die Struktur des Liganden ist unten abgebildet:



Gegeben sei die folgende Reaktionsgleichung:



6.1 Was ist der Oxidationszustand von Molybdän in den obenstehenden Komplexen? Was ist seine *d*-Elektronenkonfiguration

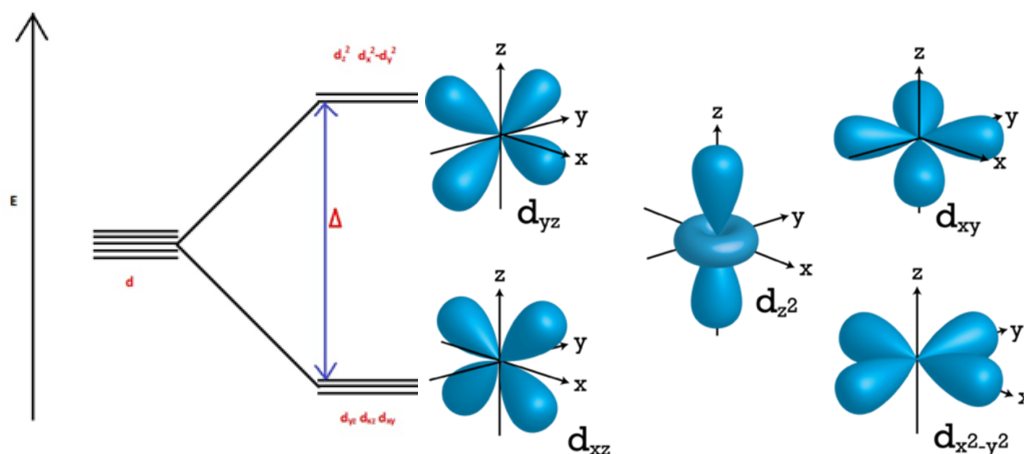
6.2 Chelatliganden bilden durch die Bindung mit mehr als einem Donoratom sehr stabile Komplexe. Unter Berücksichtigung von Reaktion (1), was könnte eine wichtige thermodynamische Kraft sein für die Produktbildung, und wieso? (Beachte die Anzahl an Edukten und Produkten!)

6.3 Zeichne alle möglichen Stereoisomere des Produkts. Um Zeit zu sparen, kannst du den Liganden dppe wie folgt zeichnen:

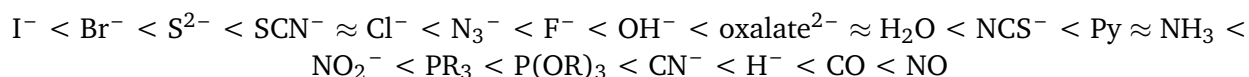


6.4 Was ist die Beziehung zwischen den beiden Isomeren? Sind sie Diastereo- oder Enantiomere?

In der Kristallfeldtheorie werden die 5 *d*-Orbitale aufgrund des Einflusses von Liganden zu verschiedenen Energien aufgespalten. Dies ist im Folgenden für einen oktaedrischen Komplex abgebildet, und daneben die Form der Orbitale als Unterstützung:



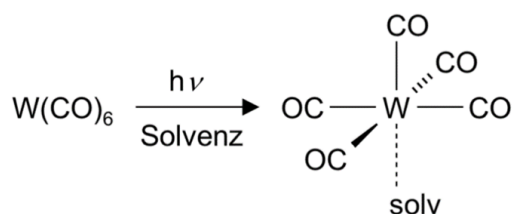
Die Aufspaltung im Kristallfeld nimmt entsprechend der spektrochemischen Reihe für die Liganden wie folgt zu:



6.5 Welchen Spinzustand erwartest du für den Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{dppe})_2]$ anhand der gegebenen spektrochemische Reihe, high-spin oder low-spin, und wieso?

6.6 Zeichne das Orbitaldiagramm für einen Oktaeder mit den d-Elektronen des Metallzentrums unter Berücksichtigung deiner Ergebnisse aus **6.3** und **6.5**. Welche magnetische Eigenschaft besitzt der Komplex, paramagnetisch oder diamagnetisch?

Wolframhexacarbonyl ist ein anderes Beispiel für einen oktaedrischen Carbonylkomplex, welcher spannende Eigenschaften besitzt. Unter Lichteinstrahlung wird eine Metall-Kohlenstoffbindung gebrochen und es entsteht ein quadratisch-pyramidalen Komplex, welcher durch das Lösungsmittel stabilisiert wird.



Solvenz = Auflösung, solv = Lösungsmittelmolekül.

Die Kristallfeldaufspaltung eines quadratisch-pyramidalen Komplexes unterscheidet sich etwas von derjenigen des oktaedrischen Komplexes. Das d_{z^2} -Orbital wird stärker stabilisiert und liegt nun zwischen den Energien der d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -Orbitale. Zusätzlich werden die d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale ebenfalls etwas stabilisiert und liegen nun energetisch tiefer als das d_{xy} -Orbital.

6.7 Zeichne anhand der obenstehenden Erklärung ein qualitatives Diagramm für die Kristallfeldaufspaltung in einem quadratisch-pyramidalen Komplex und benenne die Orbitale.

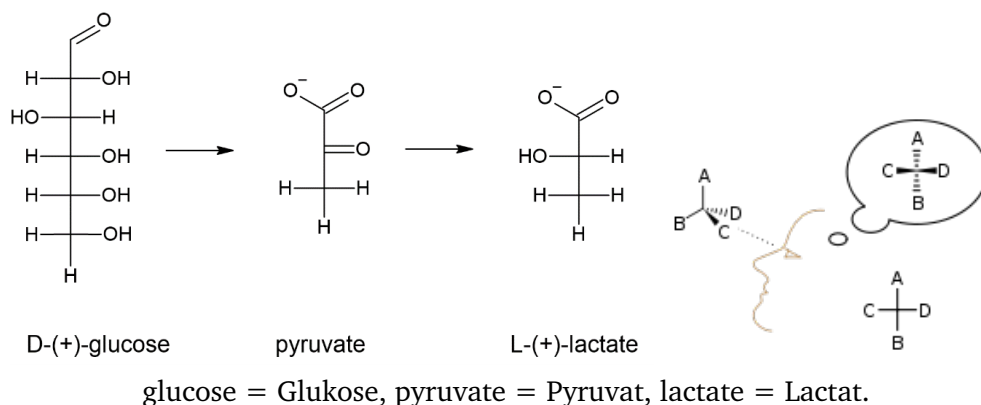
6.8 Bestimme die d-Elektronenkonfiguration des Metallzentrums in $[\text{W}(\text{CO})_5]$ und fülle diese Elektronen in das in **6.7** erhaltene Diagramm.

6.9 Was ist die Reaktivität des Komplexes? Ist er eine Lewisäure, eine Lewisbase oder keines von beidem? Und wieso?

AUFGABE 7 - STEREO- UND BIOCHEMIE VON MILCHSÄURE

15.0 PUNKTE

Der menschliche Körper braucht Energie. Ein effektiver Weg zur Energiegewinnung während kurzer, starker Anstrengung ist *anaerobe Glykolyse*. Anaerobe Glykolyse ist die Umwandlung von *Glucose* (Zucker) via *Pyruvat* zu *Laktat* unter sauerstoffarmen Bedingungen. Die Strukturen von Glucose, Pyruvat und Laktat sind unten als Fischerprojektionen abgebildet:

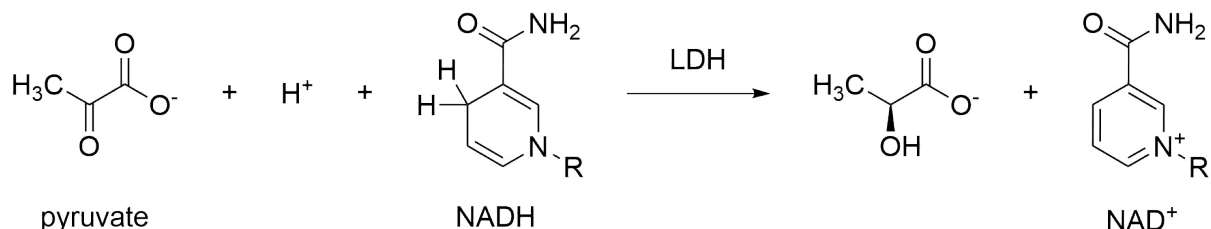


7.1 Für D-(+)-Glucose, Pyruvat, and L-(+)-Lactat:

- Kennzeichne alle chiralen Zentren mit einem Stern.
- Beschrifte alle chiralen Zentren mit ihrer absoluten Konfiguration ("R" oder "S") gemäss den Cahn-Ingold-Prelog-Regeln (CIP).

7.2 Zeichne das Enantiomere von D-(+)-Glucose in der Fischerprojektion.

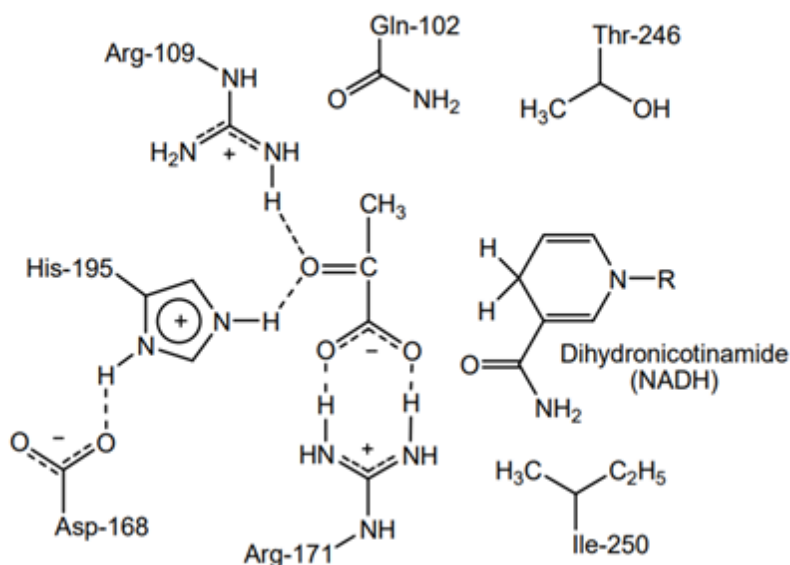
Im Folgenden schauen wir uns den zweiten Schritt der anaeroben Glykolyse genauer an, die Umwandlung von Pyruvat zu Laktat:



NADH wirkt in dieser Reaktion als Reduktionsmittel. Die Reaktion ist formal ein Transfer eines Hydrid-Ions (H^-) von *NADH* auf Pyruvat. Ein Enzym mit dem Namen *Laktat-Dehydrogenase* (*LDH*) katalysiert diese Reaktion. Ein Enzym ist ein Protein mit biokatalytischer Funktion. Es hat ein aktives Zentrum, in welchem die Substrate gebunden werden.

Im vorhergehenden Schema sind die Strukturen der beiden Substrate Pyruvat und *NADH* gezeigt, wie sie im aktiven Zentrum gebunden sind. Einige Aminosäurenreste im aktiven Zentrum des Enzyms *LDH* sind eingezeichnet. Die Aminosäuren sind durch ihren Dreibuchstabencode abgekürzt, und es ist jeweils die Position der Aminosäure in der Proteinsequenz und die Struktur der Seitenkette angegeben. Die gestrichelten Linien zeigen schwache intermolekulare Interaktionen zwischen verschiedenen Gruppen im aktiven Zentrum.

Scheme 1



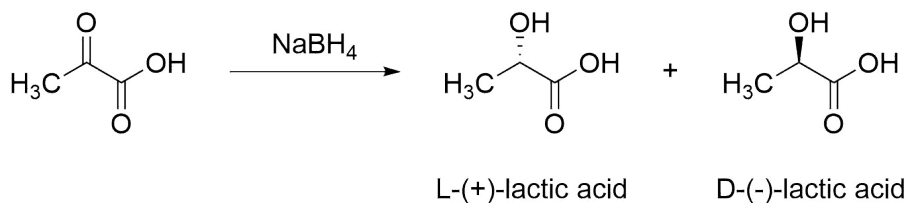
7.3 Die achirale Verbindung Pyruvat wird zur chiralen Verbindung L-(+)-Lactat umgewandelt. Wie ist es möglich, dass nur ein Enantiomer, L-(+)-Lactat entsteht?

7.4 Was für eine Art von schwacher intermolekularer Wechselwirkung wirkt zwischen Arg-109 und der Carbonylgruppe von Pyruvat, sowie zwischen His-195 und der Carbonylgruppe von Pyruvat? Wieso tritt diese Interaktion auf?

Isoleucin hat eine Alkylseitenkette (*sec*-Butyl). Die Seitenkette von Ile-250 liegt direkt unter der Ebene des Dihydronicotinamid-Rings von NADH (vgl. Schema 1).

7.5 Welche Art intermolekularer Wechselwirkung tritt zwischen der Seitenkette von Ile-250 und NADH auf?

Mit dem Reduktionsmittel NaBH_4 hast du in deinem Labor versucht, Pyruvat zu Milchsäure («lactic acid») umzuwandeln. Die Synthese war erfolgreich, jedoch erhältst du beide Enantiomere von Milchsäure in gleicher Menge.



7.6 Wie nennt man ein 50:50-Gemisch beider Enantiomere?

7.7 Du möchtest die Enantiomere trennen. Du findest folgende Basen in deinem Labor: Methyamin, Dimethylamin, 1-Amino-1-phenylethan und Methylphenylamin. Welche Base eignet sich zum Trennen von Enantiomeren? Wie würdest du vorgehen?

AUFGABE 8 - STRUKTURANALYSE**20.0 PUNKTE**

Nachdem du (wieder einmal) viel Zeit im Labor verbracht hast, findest du ein synthetisiertes Produkt deines ehemaligen Laborpartners. Merkwürdigerweise findest du auf dem kleinen Glas nur die Summenformel des Produkts, das sich noch darin befindet. Auf der Etikette steht: $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$.

Dein Interesse wurde geweckt und du entscheidest dich, ein IR und ein NMR-Spektrum aufzunehmen, um das Produkt zu identifizieren.

8.1 Bestimme die Anzahl Doppelbindungsäquivalente im Molekül aus der Summenformel.

8.2 Schau dir das IR-Spektrum auf der nächsten Seite an. Bestimme die strukturelle Einheit im Molekül, die zum höchsten Peak führt, welcher nicht in der Fingerprintregion liegt.

8.3 Bestimme aus den IR- und ^1H -NMR-Spektren, die du auf den nächsten Seiten findest, die Strukturformel und den IUPAC-Namen der Verbindung.

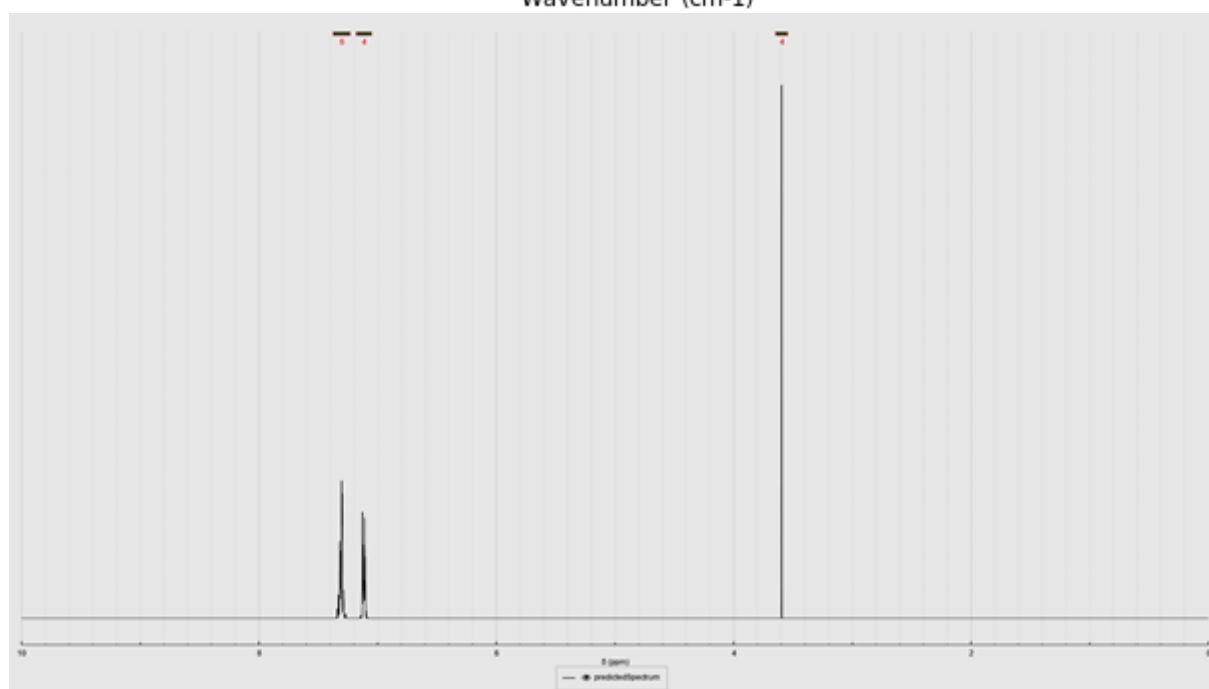
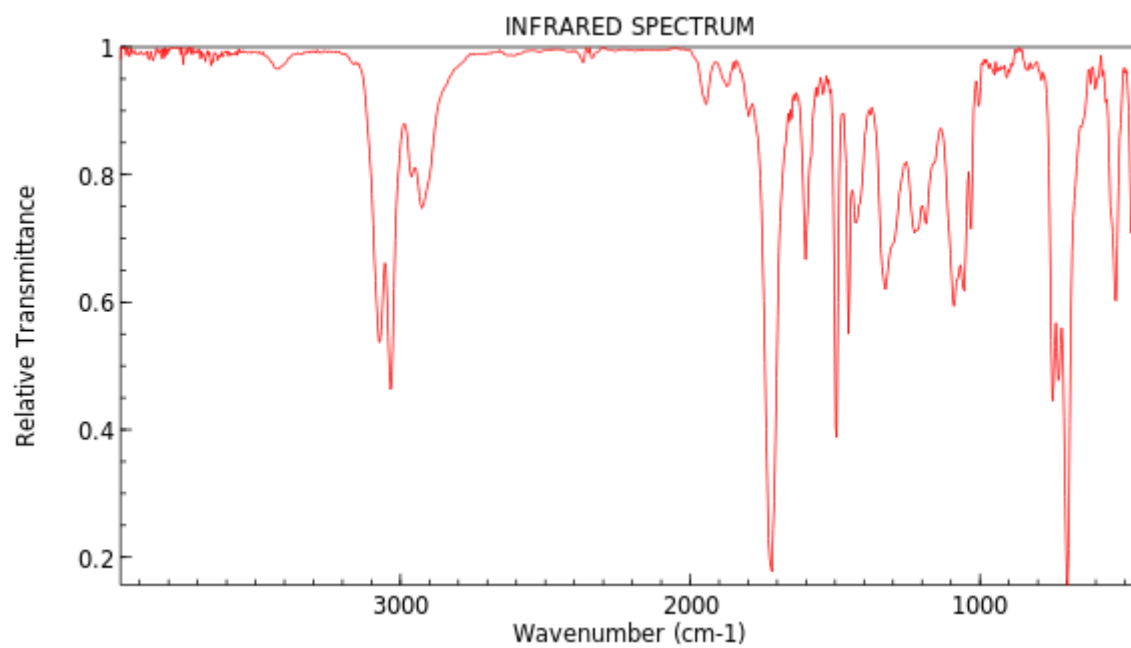
Beim weiteren Durchstöbern der Notizen deines Laborpartners findest du einen Artikel mit Reaktionen, die zur Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ geführt haben:

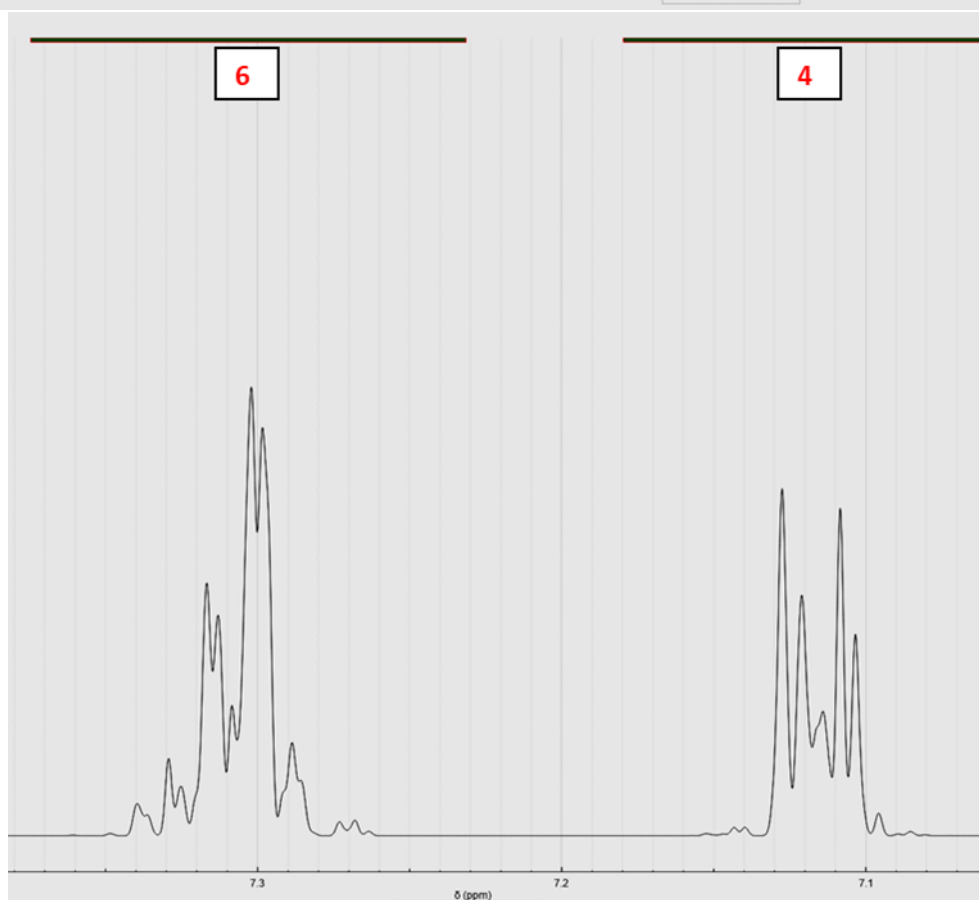
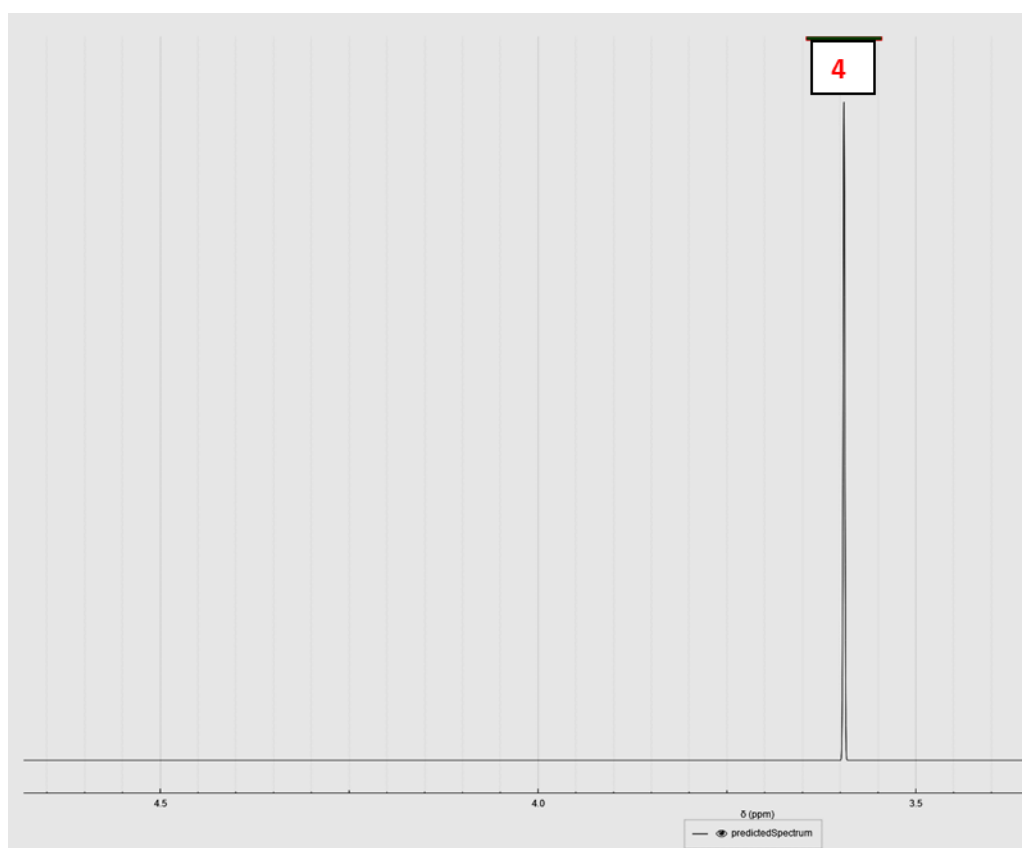
Aus einer Reaktion einer unbekannten Verbindung **X** mit BH_3 , NaOH und H_2O entsteht ein Zwischenprodukt mit Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$. Diese Verbindung wurde dann mit $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ zur gewünschten Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ oxidiert.

8.4 Gib die Strukturformel und den IUPAC-Namen des Zwischenprodukts $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}$.

8.5 Gib die Strukturformel und den IUPAC-Namen der Verbindung **X**. Benenne die Reaktion von Verbindung **X** zum Intermediat.

8.6 Gib die Unterschiede im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **X** im Gegensatz zu $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ an in Bezug auf chemische Verschiebung und Multiplizität.

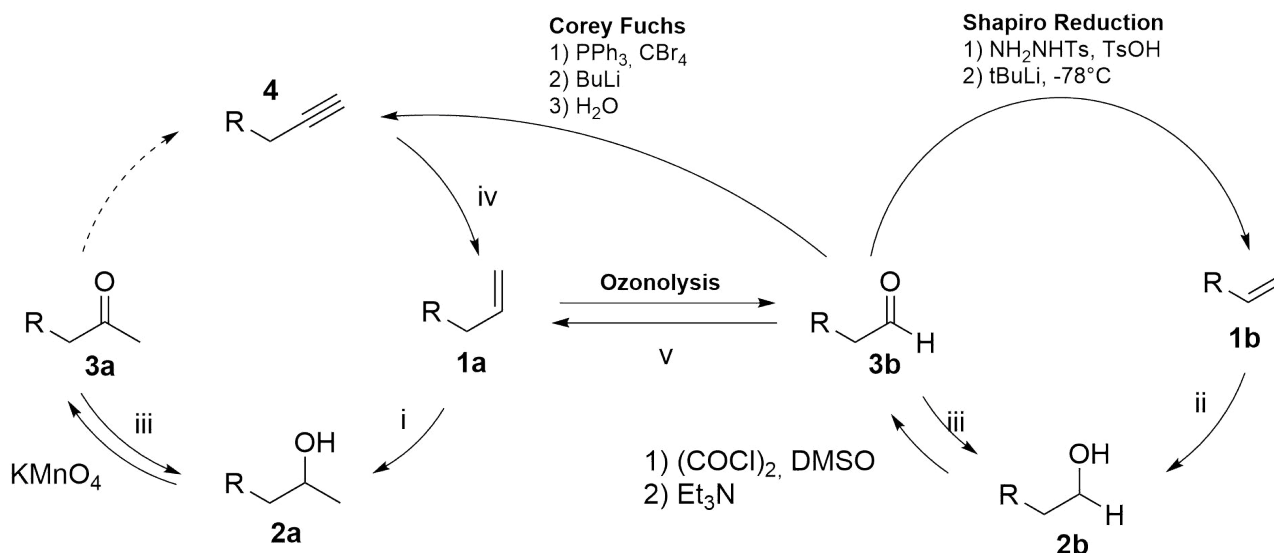




AUFGABE 9 - UMWANDLUNG FUNKTIONELLER GRUPPEN

18.0 PUNKTE

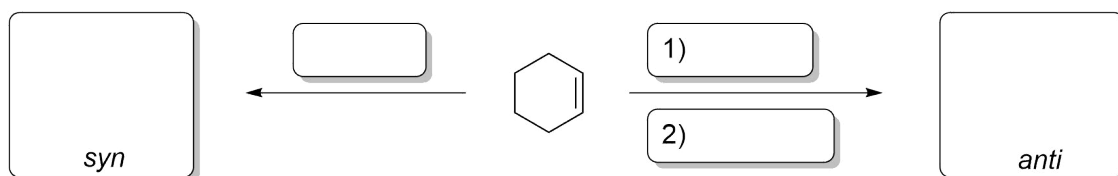
Bei der Umwandlung funktioneller Gruppen ist das Ziel, verschiedene funktionelle Gruppen ineinander überführen zu können. Dies ist hilfreich für die Totalsynthese von Naturstoffen, da die Umwandlung neue Wege für die Synthese eröffnet. Unten siehst du zwei ähnlich aussehende Zyklen, die darstellen, wie funktionelle Gruppen ineinander umgewandelt werden können.



9.1 Zuerst betrachten wir die beiden Alkene in den Zyklen. Das Ziel ist es, eine Hydroxylgruppe an die Doppelbindung von **1a** und **1b** zu installieren. Gib Bedingungen **i** und **ii** für die Umwandlung zu **2a** und **2b**.

i **ii**

9.2 Anstelle einer einzelnen Hydroxylgruppe wollen wir nun zwei in einer vicinalen Beziehung einbauen. Gib die Bedingungen für zwei Wege mit verschiedener Diastereoselektivität.



9.3 **2a** und **2b** werden zu **3a** und **3b** oxidiert. Gib passende Bedingungen **iii** für die Rückreaktion.

iii

9.4 Was ist das Produkt der Reaktion von **2b** mit $KMnO_4$?

Product with $KMnO_4$

9.5 Verbindung **3a** wird durch eine Reihe an Reaktionen zu **4** umgewandelt. Verbindung **4** wird dann unter den Bedingungen **iv** zu **1a** reagiert. Gib die Reaktionsbedingungen **iv** an.

iv

9.6 Verbindung **1a** kann durch Ozonolyse zu **3b** umgewandelt werden (Bedingungen **vi**). Die Rückreaktion findet unter Bedingungen **v** statt. Nenn die Reaktionsbedingungen **v** und **vi** sowie den Namen zu den Bedingungen **v**.

Conditions v

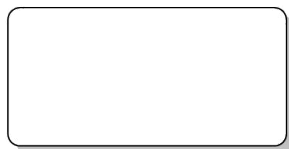
 Name:

Conditions vi

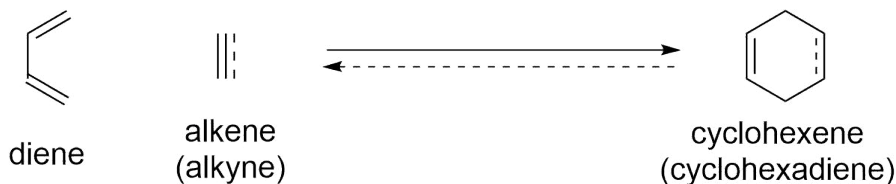
 Name: Ozonolysis

Conditions = Bedingungen.

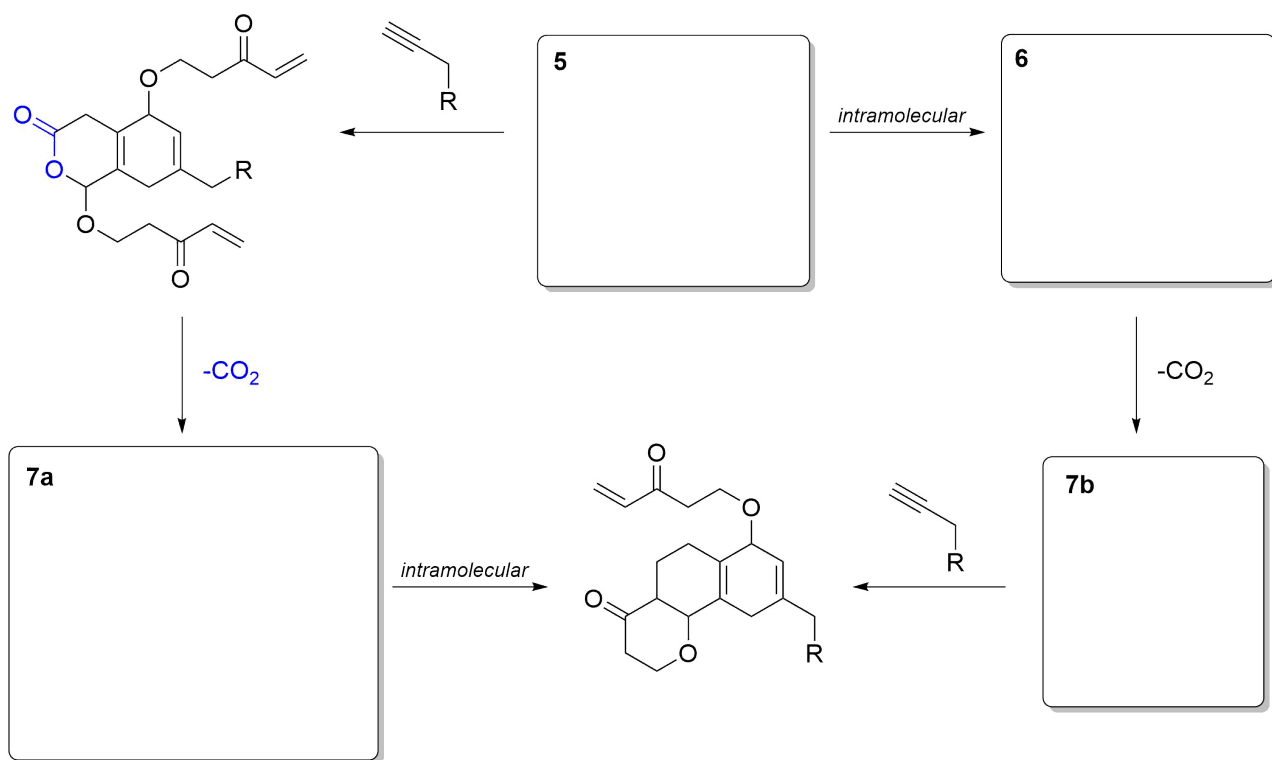
9.7 Wie bereits erwähnt kann das Keton **3a** durch eine Reihe an Reaktionen zum Alkin **4** umgewandelt werden. Nenne einen machbaren Weg dazu. (*Tipp*: dies kann allein durch Reaktionen im Schema erreicht werden).



Nach der Umwandlung funktioneller Gruppen wollen wir uns jetzt mit chemischen Reaktionen von einem der Produkte beschäftigen. Wir werden uns die Diels-Alder-Reaktion anschauen, diese ist unten abgebildet. Die Reaktion verwandelt ein Dien und ein Alken oder Alkin zu einem Cyclohexen oder Cyclohexadien. Die Reaktion kann unter den gegebenen Bedingungen auch rückwärts ablaufen.

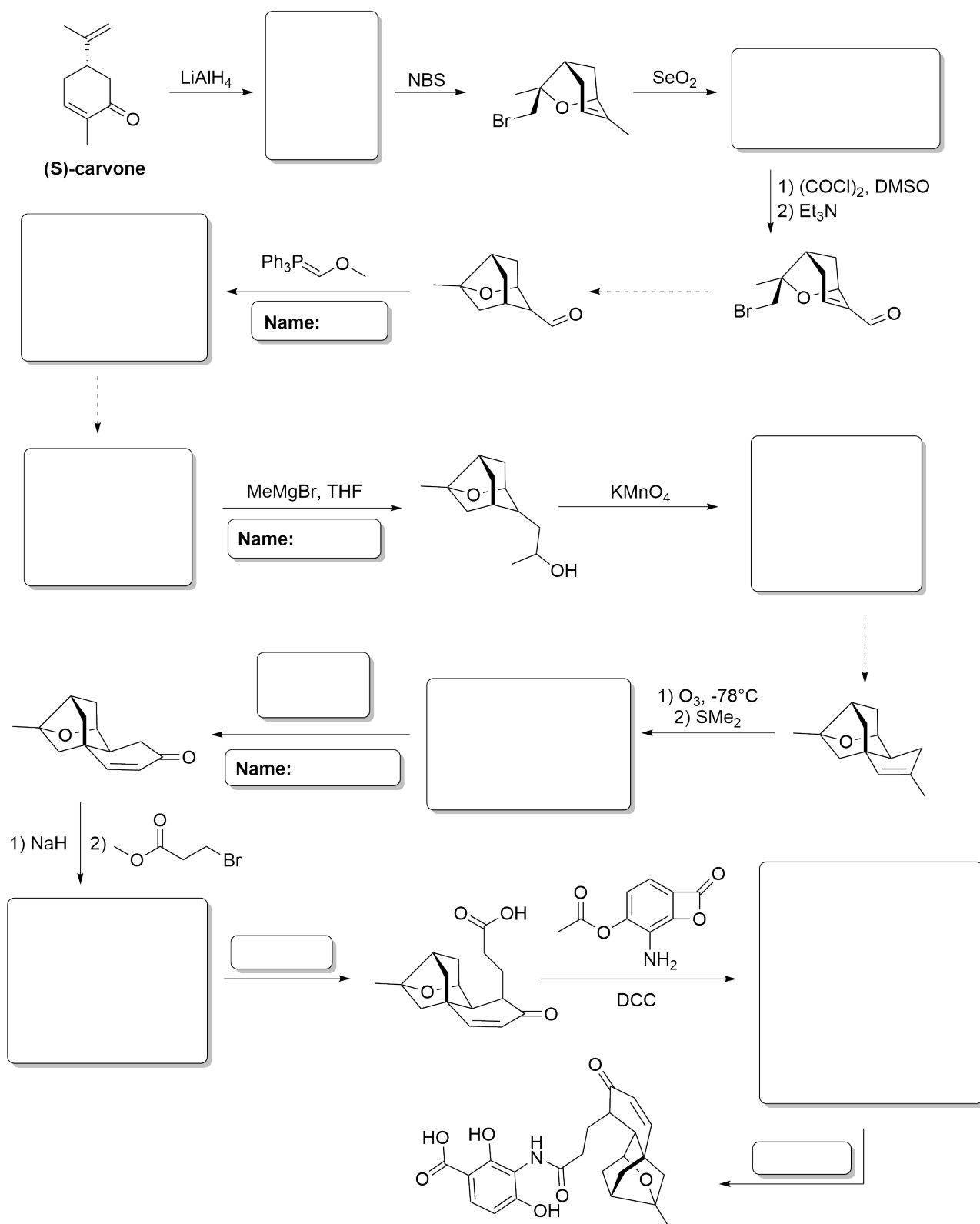


9.8 Alkin **4** kann mit Substrat **5** via die untenstehende Reaktion zum gezeigten Zwischenprodukt reagieren. Jedoch kann **5** auch mit sich selbst reagieren, was Zwischenprodukt **6** gibt. Beide Zwischenprodukte können dann zu den Verbindungen **7a** oder **7b** reagieren, welche dann zum Endprodukt reagieren. Zeichne die Strukturen der Verbindungen **5**, **6**, **7a**, und **7b**.



AUFGABE 10 - TOTALSYNTHESE VON PLATENSIMYCIN AUS (S)-CARVON

14.0 PUNKTE



10.1 Gib die fehlenden Reagenzien, Intermediate, Produkte, und Reaktionsnamen an.